

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087834
(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C08G 77/14
C08G 77/14
C08G 18/61
C08G 18/62
C08L 33/14
C08L 83/06
// C09D175/04

(21)Application number : 08-239395

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 10.09.1996

(72)Inventor : MURAKAMI MASATOSHI
MATSUOKA MASAMI
KAMOI NORITOSHI
NANBA YOICHI

(54) POLYORGANOSILSESQUIOXANE, ITS PRODUCTION, AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydroxylated polyorganosilsesquioxane having an excellent storage stability, uniform and high reactivity, resistance to gelation during production and the capability of stable feeding and to provide a process for producing the same.

SOLUTION: This invention provides a hydroxylated polyorganosilsesquioxane wherein at least 75mol% of the terminal groups of the main chain are end capping groups, and the side chains are entirely composed of hydroxylated groups or substantially composed of hydroxylated groups and epoxidized groups, and the number-average molecular weight is 1,000-30,000. This compound is produced by reacting an epoxytrialkoxysilane with water to effect the hydrolysis and subsequent polycondensation and to effect the conversion into a diol by reacting the epoxy group with water and reacting the diol with a monofunctional silylating agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

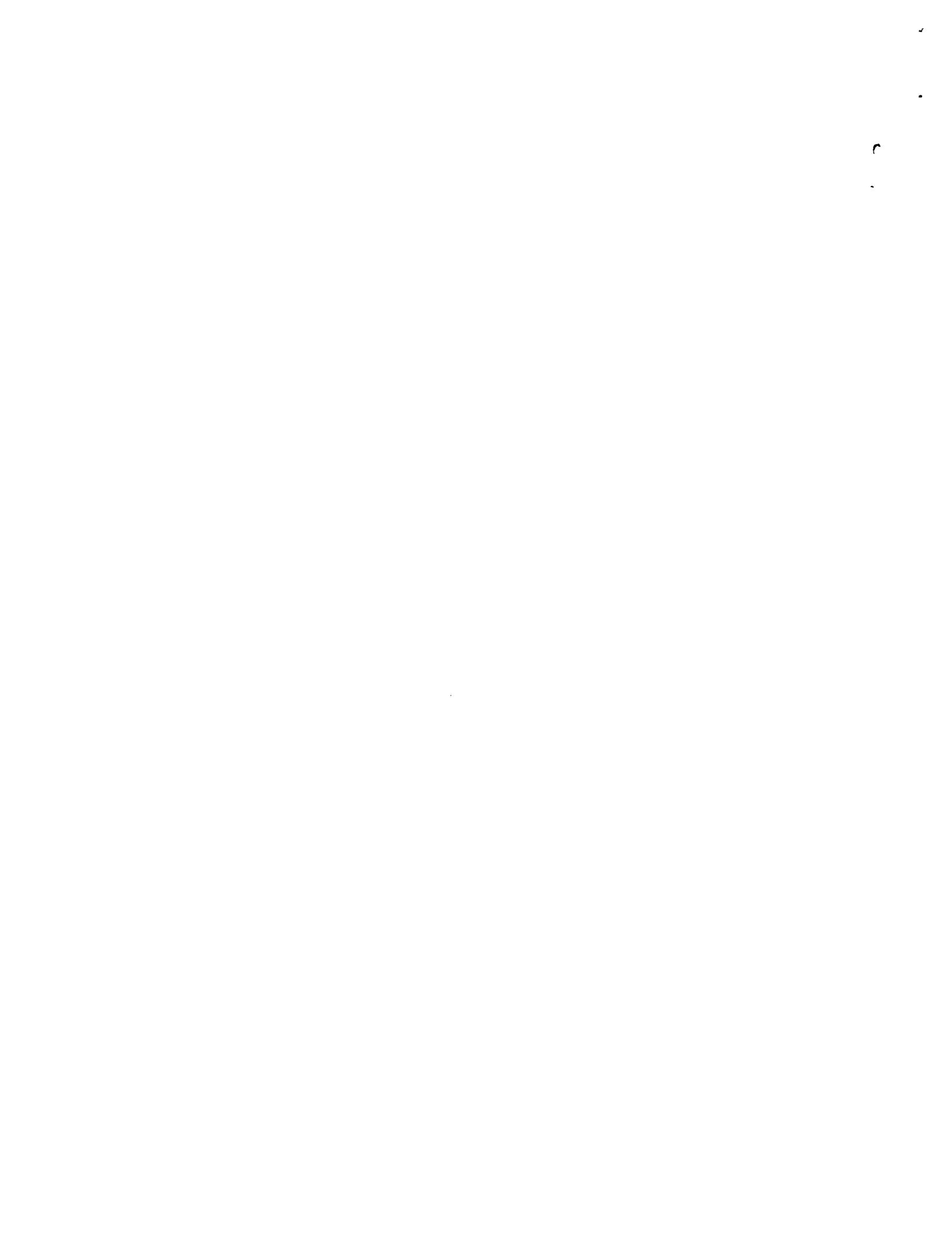
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane characterized by for more than 75 mol % of a principal chain end group being an end closure radical, and for all side chain radicals being hydroxyl-group content radicals, or being or it consists of a hydroxyl-group content radical and an epoxy group content radical substantially, and number average molecular weight being 1000-30000.

[Claim 2] Hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane according to claim 1 characterized by the above-mentioned end closure radicals being any one sort or two sorts or more of radicals (however, all or a part of hydrogen atom in these radicals being permuted by the halogen atom.) chosen from among a trialkylsilyl group, a triphenyl silyl radical, a phenyl dialkyl silyl radical, and a diphenyl alkyl group.

[Claim 3] The manufacture approach of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane according to claim 1 characterized by making epoxy group content trialkoxysilane and water react, and making this epoxy group content trialkoxysilane react with 1 functionality sililation reagent after [while carrying out condensation polymerization,] making this epoxy group react with water and diol-izing it, hydrolysis and.

[Claim 4] The manufacture approach of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane according to claim 3 characterized by using a sulfuric acid for epoxy group content trialkoxysilane in the amount of 0.00005-0.05 mols to one mol of these silanes as an acid catalyst in case condensation polymerization is carried out, hydrolysis and.

[Claim 5] The resin constituent characterized by containing hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane according to claim 1 or 2, alcoholic hydroxyl-group content acrylic resin, and the poly isocyanate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyorgano silsesquioxane which has reactant radicals, such as a hydroxyl group and an epoxy group content radical (example: glycidyl group), in a side chain in more detail, and the resin constituent which contains this hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane in the manufacture approach list about the resin constituent which contains this hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane in hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane and its manufacture approach list.

[0002]

[Background of the Invention] General formula [-RSiO₃/2-: The ladder-like polyorganosiloxane R is indicated to be by side-chain], such as an alkyl group and an aryl group, was called the common name "ladder silicone", and has been studied for many years paying attention to the unique structure and unique engine performance.

[0003] Nakahama and others tried composition of the ladder silicone which has side chains other than aryl groups, such as alkyl groups, such as the methyl group till then, and a phenyl group, as a side chain (R or R') of this ladder silicone, and has reported having succeeded in composition of the ladder silicone which has a vinyl group and a methacryloxypropyl radical with a phenyl group in a side chain (Preprints Japan, 29, 73(1980) Polymer).

[0004] Moreover, the ladder silicone which has the aralkyl radicals and these halogenation derivative radicals other than a previous alkyl group, an aryl group, and an alkenyl radical as a side chain is also proposed (for example, JP,50-111198,A, JP,3-20331,A).

[0005] Furthermore, gamma-metachestnut ROKISHI alkyltrialkoxysilane (JP,57-12057,A) and gamma-METAKURIROKISHI alkylidimethyl KURORU silane (JP,59-213728,A) are made to react to the principal chain end of the ladder silicone containing a side-chain methyl group or a phenyl group. The silicone compound of the photopolymerization nature used for a resist etc.; to the ladder silicone (number average molecular weight 4500) to which a methyl group and a gamma-metachestnut ROKISHI radical exist in a side chain at 5/1 of a rate Sulphydryl group content ladder silicone to which omega-dimercapto denaturation dimethylpolysiloxane was made to react (JP,5-125192,A); The graft of the straight chain-like polysiloxane which contains a partial saturation radical or one sulphydryl group even if few per molecule is carried out to a side chain. becoming graft denaturation ladder silicone (JP,6-41307,A); proposes -- having -- this JP,6-41307,A -- this partial saturation radical and a sulphydryl group -- 12.5-20-mol % -- the synthetic example of the included ladder silicone is reported.

[0006] In this JP,6-41307,A, what was chosen from the alkyl group, permutation, or unsubstituted phenyl group of the carbon atomic numbers 1-3 besides this partial saturation

radical or the sulfhydryl group supposes that it is desirable as a side chain of the base ladder silicone for grafts, and the ladder silicone beyond 75 mol % is illustrated for the methyl group by that example.

[0007] However, it is difficult to obtain the hydroxyl-group content ladder silicone to which the ladder silicone with which a sulfhydryl group is not introduced into a side chain in fact will generate by several % - about ten% of probability on statistics, and the reactivity of the methyl trialkoxysilane which is a monomer has uniform and high reactivity since [remarkable] it is high compared with other silane monomers by this approach.

[0008] On the other hand, the polyorgano silsesquioxane to which Nakahama and others has a hydroxyl group, an alkoxy group, etc. at the end in a previous report had the high reactivity of functional groups, such as a hydroxyl group of an end, and an alkoxy group, caused gelation, and has stated [that it was uncompoundable and].

[0009] It was the approach conventionally learned by using as a raw material the hydroxyl-group content trialkoxysilane which a concrete example does not have and is equivalent to this monomer for hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane preparation although hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane is indicated by for example, the JP,2-107638,A official report, and when composition of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane which is equivalent to this official report at the thing of a publication was tried, the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane which gelation takes place and is made into the purpose was not obtained.

[0010] Then, the result of having repeated research wholeheartedly so that this invention persons may get the polyorgano silsesquioxane which contains a hydroxyl group in such a side chain, Hydrolysis and in case it carries out condensation polymerization and ladder structure is built, epoxy group content trialkoxysilane, such as a glycidyl group, by using a specific acid catalyst By making the epoxy group and water of a side chain, such as a glycidyl group, react, it finds out that the polyorgano silsesquioxane which contains one or more hydroxyl groups in 1 molecule (inside of a side chain radical) at least can be obtained etc., and came to complete this invention.

[0011]

[Objects of the Invention] This invention tends to solve the trouble accompanying the above conventional techniques, and it excels in preservation stability, and aims at offering the resin constituent containing the polyorgano silsesquioxane and this hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane which have uniform and high reactivity.

[0012] This invention is not gelled at the time of manufacture, but aims at offering the manufacture approach of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane which can be supplied adequately.

[0013]

[Summary of the Invention] The hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (functional-group content polyorganosiloxane) concerning this invention More than 75 mol % of a principal chain end group An end closure radical (endcap group), They are any one sort or two sorts or more of radicals (however, all or a part of hydrogen atom in these radicals may be permuted by the halogen atom.) preferably chosen from among a trialkylsilyl group, a triphenyl silyl radical, a phenyl dialkyl silyl radical, and a diphenyl alkyl group. it is -- and all side chain radicals are hydroxyl-group content radicals, or or it consists of a hydroxyl-group content radical and an epoxy group content radical substantially, it is, and it is characterized by number average molecular weight being 1000-30000.

[0014] The manufacture approach of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane concerning this invention is characterized by obtaining the above-mentioned hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane by making epoxy group content trialkoxysilane and water react, and making this epoxy group content trialkoxysilane react with 1 functionality sililation reagent, after [while carrying out condensation polymerization,] making this epoxy group react with water and diol-izing it, hydrolysis and.

[0015] Hydrolysis and in case condensation polymerization is carried out, it is desirable it to be desirable an acid catalyst and to perform this epoxy group content trialkoxysilane to the bottom of existence of a sulfuric acid preferably, and to use a sulfuric acid in the amount of 0.00005–0.05 mols to one mol of these silanes in this invention, further.

[0016] The resin constituent concerning this invention is characterized by containing hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane, above-mentioned alcoholic hydroxyl-group content acrylic resin, and the above-mentioned poly isocyanate.

[0017] The hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane concerning this invention is excellent in preservation stability. Such hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane can be manufactured without gelation arising according to the above-mentioned approach.

[0018] In addition, in this specification, unless it is contrary to the meaning, all show especially the amount (mol %) of end closure radicals (and cap radical), such as an amount (mol %) of the hydroxyl-group content radical in such a side chain radical, and an epoxy group content radical, or a trialkylsilyl group in a principal chain, by the average.

[0019]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane concerning this invention and its manufacture approach are explained concretely.

[0020] More than 75 mol % of a principal chain end group is an end closure radical (end cap group), any one sort preferably chosen from among a trialkylsilyl group, a triphenyl silyl radical, a phenyl dialkyl silyl radical, and a diphenyl alkyl silyl radical, or two sorts or more of radicals (substituent), and, as for the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane concerning [hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane] this invention, all or a part of hydrogen atom in these radicals may be permuted by the halogen atom.

[0021] and -- such hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane -- all the inside of a side chain radical -- a hydroxyl-group content radical -- 1–100–mol % -- desirable -- 50–100–mol % -- especially -- desirable -- % of the amount of 75–100 mols -- existing -- the remainder -- substantial -- an epoxy group content radical -- it is -- number average molecular weight -- 1000–30000 (30,000) -- desirable -- 1000–10000 (10,000) -- it is 2000–5000 especially preferably.

[0022] There is a possibility that the above-mentioned hydroxyl-group content radical cannot demonstrate effectiveness sufficient in case isocyanate hardening is carried out in such an amount although especially a problem does not have less than [1 mol %] in respect of the stability of oligomer etc. on composition among [all] a side chain radical.

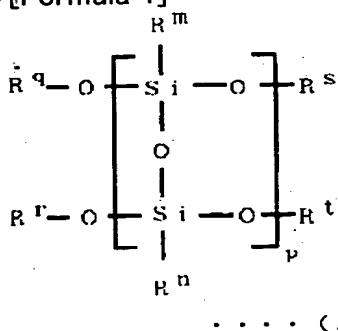
[0023] Moreover, when there is an inclination it to become difficult for the number average molecular weight of the above-mentioned hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane to form ladder structure less than by 1000 and 30000 is exceeded, there is an inclination for compatibility with a versatility solvent to fall.

[0024] Such hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane has the structure expressed for example, with the following type (A), Rm and Rn are side-chain organic radicals among a formula, and –O–Rq, –O–Rr, –O–Rs, and –O–Rt are the end groups of a principal chain, and it is [p

shows a repeat unit and] the number of 2-90.

[0025]

[Formula 1]



[0026] In the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane concerning this invention This (ii) principal chain end group (a formula (A) Rq, Rr, Rs, Rt) an end closure radical (end cap group) -- desirable -- a trialkylsilyl group -- It is any one sort or two sorts or more of radicals (substituent) chosen from from among a triphenyl silyl radical, a phenyl dialkyl silyl radical, and a diphenyl alkyl silyl radical, and all or a part of hydrogen atom in these radicals (substituent) may be permuted by the halogen atom.

[0027] a trialkylsilyl group may be shown by formula:—SiR ten R11R12 (R10, R11, and R12 are mutually the same -- or -- difference -- an alkyl group -- desirable -- respectively -- carbon numbers 1-5 -- further -- the chain-like hydrocarbon group of 1-3 is shown.), and, as for the hydrogen atom in R10, R11, and R12, the all or part may be permuted by halogen atoms, such as Cl, Br, and I.

[0028] As such a trialkylsilyl group, specifically For example, the trimethylsilyl radical which three chain-like hydrocarbon groups combined with Si atom, A triethyl silyl radical, a TORIPURO pill silyl radical, an ethyl dimethylsilyl radical, A diethyl methyl silyl radical, a propyl dimethylsilyl radical, a dipropyl methyl silyl radical, A propyl diethyl silyl radical, a dipropyl ethyl silyl radical, a butyldimethylsilyl radical, ;, such as t-butyldimethylsilyl radical, --; such as a triphenyl silyl radical which three aromatic hydrocarbon radicals combined with Si atom, -- KURORU methyl dimethylsilyl radical:—Si(CH₃)₂CH₂Cl; by which a part of hydrogen atom in a trialkylsilyl group was permuted by the halogen atom is mentioned.

[0029] It is the functional group which one phenyl group combined the above-mentioned phenyl dialkyl silyl radical with Si atom, and two chain-like hydrocarbon groups combined, for example, a phenyl dimethylsilyl radical, a phenyl diethyl silyl radical, a phenyl dipropyl silyl radical, a phenylethyl methyl silyl radical, a phenylpropyl methyl silyl radical, a phenylpropyl ethyl silyl radical, etc. are mentioned.

[0030] It is the functional group which two phenyl groups combined with Si atom, and one chain-like hydrocarbon group combined as a diphenyl alkyl silyl radical, for example, a diphenyl methyl silyl radical, a diphenyl ethyl silyl radical, a diphenyl propyl silyl radical, etc. are mentioned.

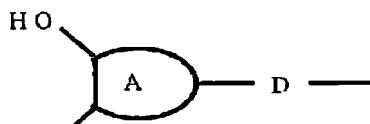
[0031] Moreover, a side chain radical (a formula (A) Rm, Rn) More than one exist in hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane, and these side chain radicals consist of either a hydroxyl-group content radical or an epoxy group content radical substantially. A hydroxyl-group content radical 1-100-mol % in a side chain radical (side-chain organic radical) -- desirable -- 50-100-mol % -- further -- desirable -- % of the amount (it is existing [other organic radicals, such as an alkyl group, an alkenyl radical, and a phenyl group,]-less than

[mol %] mind. an epoxy group content radical -- respectively -- the amount of remainders -- it is -- "substantial" -- a case -- several -- of 75-100 mols Being contained is desirable. There is a possibility that this hydroxyl-group content radical cannot demonstrate effectiveness sufficient in case isocyanate hardening is carried out in such an amount although especially a problem does not have less than [1 mol %] in respect of the stability of composition top oligomer etc.

[0032] As a hydroxyl-group content radical, diol especially alpha, and beta-diol is mentioned, for example, a thing like following formula (b) or formula (b) is suitable.

[0033]

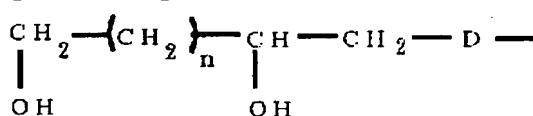
[Formula 2]



· · · · (1)

[0034]

[Formula 3]



· · · · (2)

[0035] [type (***) -- inside and A -- carbon numbers 5-8 -- the cycloalkyl radical of 6 is shown preferably, D shows single bond or a divalent hydrocarbon group, it may be 1-5 preferably, you may be the shape of a straight chain, and a letter of branching, and this divalent hydrocarbon group is carbon numbers 1-8 and an alkylene group which may contain the oxygen atom (ether linkage) and the sulfur atom (thioether association). formula (**) -- inside and n -- the integer of 0 to 3 -- D shows single bond or a divalent hydrocarbon group, it is 0 preferably and this divalent hydrocarbon group is [it may be 1-5 preferably, you may be the shape of a straight chain, and a letter of branching and] carbon numbers 1-8 and an alkylene group which may contain the oxygen atom (ether linkage) and the sulfur atom (thioether association).]

As a hydroxyl-group content radical shown by such formula (b) For example, beta-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) ethyl group, beta-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) propyl group, gamma-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) propyl group, beta-(3, 4-dihydroxy cycloheptyl) ethyl group, beta-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) butyl, beta-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) pentyl radical, etc. are mentioned, and beta-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) ethyl group and beta-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) propyl group are desirable.

[0036] As a hydroxyl-group content radical shown by formula (**), for example, beta-(2, 3-dihydroxy propyloxy) ethyl group, gamma-(3, 4-dihydroxy propyloxy) propyl group, gamma-(3, 4-dihydroxy propyloxy) butyl, 2, 3-dihydroxy propyl group, 3, and 4-dihydroxy butyl etc. is mentioned, and beta-(2, 3-dihydroxy propyloxy) ethyl group and gamma-(3, 4-dihydroxy propyloxy) propyl group are desirable. It is gamma-(3, 4-dihydroxy propyloxy) propyl group especially preferably.

[0037] As an epoxy group content radical (an oxygenated hydrocarbon ring content radical, oxirane radical content radical), the following formula (Ha) and (d) are mentioned preferably.

[0038]

[Formula 4]



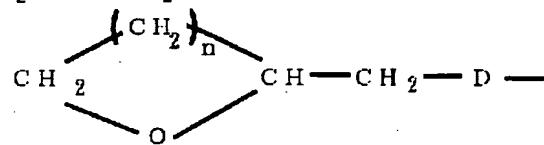
. . . . (a)

[0039] [-- the inside of a formula (Ha), and A -- carbon numbers 5-8 -- the cycloalkyl radical of 6 is shown preferably, D shows single bond or a divalent hydrocarbon group, it may be 1-5 preferably, you may be the shape of a straight chain, and a letter of branching, and this divalent hydrocarbon group is carbon numbers 1-8 and an alkylene group which may contain the oxygen atom (ether linkage) and the sulfur atom (thioether association).]

As an epoxy group content radical of such an alicycle group system Specifically For example, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl group, gamma-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyl group, beta-(3, 4-epoxy cycloheptyl) ethyl group, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyl group, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) butyl, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) pentyl radical etc. is mentioned and beta-(3, 4-dihydroxy cyclohexyl) ethyl group, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl group, and beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyl group are desirable.

[0040]

[Formula 5]



. . . . (=)

[0041] [-- formula (**) -- inside and n -- the integer of 0 to 3 -- D shows a divalent hydrocarbon group, it is 0 preferably and this divalent hydrocarbon group is [it may be 1-5 preferably, you may be the shape of a straight chain, and a letter of branching and] carbon numbers 1-8 and an alkylene group which may contain the oxygen atom (ether linkage) and the sulfur atom (thioether association).]

As an epoxy group content radical of an aliphatic series system, beta-glycidoxyl ethyl radical, gamma-glycidoxyl propyl group, gamma-glycidoxylbutyl radical, glycidyl group, 3, and 4-epoxy butyl etc. is mentioned by such shape of a straight chain, and the letter of branching, for example, and beta-glycidoxyl ethyl radical and gamma-glycidoxyl propyl group are desirable. It is gamma-glycidoxyl propyl group especially preferably.

[0042] In this invention, these hydroxyl-groups content radical and one sort of epoxy group content radicals may be contained, and may be contained two or more sorts. as organic radicals other than an epoxy group content radical -- several [of a side chain radical] -- it is less than [mol %], for example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, a phenyl group, etc. can be included.

[0043] A [process], next the manufacture approach of such hydroxyl-group content polyorganosilsesquioxane are explained.

[0044] It is desirable to make following epoxy group content trialkoxysilane and water react, to make this epoxy group content trialkoxysilane react with 1 functionality sililation reagent in this invention, after [while carrying out condensation polymerization,] making this epoxy group react with water and diol-izing it, hydrolysis and, and to manufacture the above-mentioned

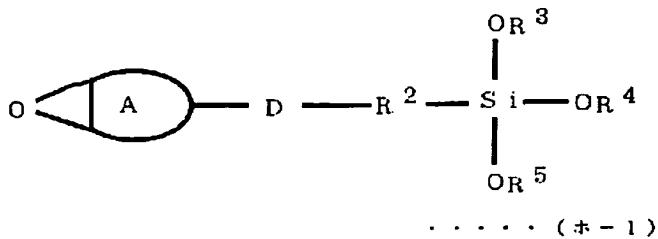
hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane.

[0045] Hereafter, in accordance with a reaction process, it explains in full detail.

As <epoxy group content trialkoxysilane> epoxy group content trialkoxysilane, a thing as shown in the following (hoe 1) and (HE -1) can illustrate.

[0046]

[Formula 6]

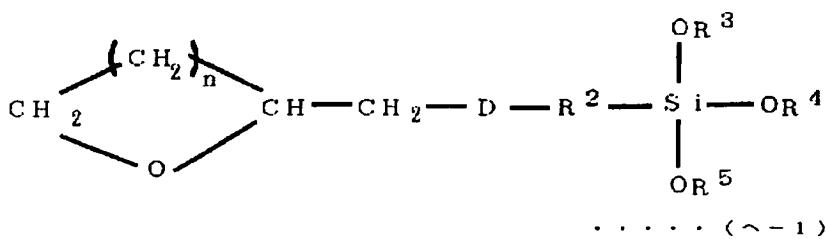


[0047] the inside of [type (hoe 1), and A -- carbon numbers 5-8 -- the cycloalkyl radical of 6 is shown preferably, D shows single bond or a divalent hydrocarbon group, it may be 1-5 preferably, you may be the shape of a straight chain, and a letter of branching, and this divalent hydrocarbon group is carbon numbers 1-8 and an alkylene group which may contain the oxygen atom (ether linkage) and the sulfur atom (thioether association). R3, R4, and R5 -- respectively -- independent -- carbon numbers 1-8 -- the hydrocarbon group of 1-5 may be shown preferably, and these hydrocarbon groups may be straight chains-like, and may be the letters of branching. R3, R4, and R5 -- respectively -- independent -- carbon numbers 1-8 -- the hydrocarbon group of 1-5 may be shown preferably, and these hydrocarbon groups may be straight chains-like, and may be the letters of branching.]

As epoxy group content trialkoxysilane by which such an epoxy group was contained in the hydrocarbon group of alicycle structure Specifically For example, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, gamma-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyltrimethoxysilane, gamma-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyltriethoxysilane, beta-(3, 4-epoxy cycloheptyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxy cycloheptyl) ethyltriethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) butyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) epoxybutyltriethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) pentyltrimethoxysilane etc. is mentioned. beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, and beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyltrimethoxysilane are used preferably.

[0048]

[Formula 7]



[0049] the inside of [type (HE -1), and n -- the integer of 0 to 3 -- D shows a divalent hydrocarbon group, it is 0 preferably and this divalent hydrocarbon group is [it may be 1-5 preferably, you may be the shape of a straight chain, and a letter of branching, and] carbon numbers 1-8 and an alkylene group which may contain the oxygen atom (ether linkage) and the

sulfur atom (thioether association). R3, R4, and R5 -- respectively -- independent -- carbon numbers 1-8 -- the hydrocarbon group of 1-5 may be shown preferably, and these hydrocarbon groups may be straight chains-like, and may be the letters of branching.]

As epoxy group content trialkoxysilane which such an epoxy group (oxirane radical) combined with the chain-like hydrocarbon group Specifically For example, beta-glycidoxyl ethyl trimethoxy silane, beta-glycidoxyl ethyl triethoxy silane, gamma-glycidoxylpropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxyl propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxylbutyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxylbutyl triethoxysilane, gamma-glycidoxyl pentyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxyl pentyl triethoxysilane, glycidyl triethoxysilane, etc. are mentioned.

Gamma-glycidoxylpropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxyl propyltriethoxysilane, beta-glycidoxyl ethyl trimethoxy silane, and beta-glycidoxyl ethyl triethoxy silane are used preferably.

[0050] this invention -- setting -- these epoxy group content trialkoxysilane -- one sort -- or two or more sorts may be combined and you may use. although such epoxy group content trialkoxysilane and water are made to react in this invention (hydrolysis and condensation polymerization, diol-izing) -- this reaction -- facing -- the total number of mols of epoxy group content trialkoxysilane -- receiving -- water -- a 1.0 to 8.0 time mol -- desirable -- a 1.5 to 8.0 time mol -- it is used in the amount of a mol 3.0 to 6.0 times still more preferably.

[0051] moreover, the thing for which such a reaction is performed to the bottom of the following acid catalyst, especially coexistence of a sulfuric acid -- desirable -- one mol of epoxy group content trialkoxysilane -- receiving -- an acid catalyst -- a 0.00005 to 0.05 time mol -- it is preferably used in the amount of a mol 0.005 to 0.05 times.

[0052] If hydrolysis does not fully advance [the amount of the water used] under by the 1.0 time mol on the occasion of hydrolysis and a condensation reaction and the amount of the water used exceeds a mol 8.0 times, a condensation reaction will occur quickly and it will become easy to produce gelation.

[0053] The amount of the acid used becomes [by less than 0.00005 mols / hydrolysis and condensation] very late to one mol of epoxy group content trialkoxysilane and is not efficient. Moreover, when the amount of the acid used exceeds 0.05 mols, an irregular three-dimensions-condensation reaction occurs, and there is an inclination which the ladder structure of a high request of regularity is not not only acquired, but produces gelation.

[0054] As an acid, organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, and a sulfuric acid, formic acid, an acetic acid, and oxalic acid, are mentioned, and, specifically, a sulfuric acid is used preferably. In addition, in order that the acid which reacts with a glycidyl group and generates ester, for example, a hydrochloric acid, an acetic acid, etc. may react with a glycidyl group during a reaction, hydrolysis and condensation do not advance in the above-mentioned amount of catalysts, and use at this reaction is not so desirable.

Moreover, as for a nitric acid, it is most desirable for there to be a possibility that the high nitrate compound of danger may generate, and to use a sulfuric acid at this reaction preferably.

[0055] Although not limited especially about a reaction condition, generally, reaction temperature is usually about 0-100 degrees C, and reaction time is about 1 - 24 hours. in order to react efficiently and to raise the regularity of ladder structure -- the first hydrolysis reaction -- 0-20 degrees C -- comparatively -- low temperature -- a 0.5 - 1.0-hour line -- since -- a temperature up is carried out successively and it is desirable to make it react at 60-75 degrees C preferably for 1 to 10 hours 50-100 degrees C. It is desirable to perform such a reaction in inert gas, and nitrogen gas, argon gas, etc. are mentioned as such inert gas.

[0056] Filtration or rinsing removes the salt which performs a halt of a condensation reaction by

neutralizing a reaction solution using alkali, and is produced in that case. In advance of demineralization, it is required to fully remove moisture depending on the case, in that case, water and the solvent which has azeotropy nature, for example, butyl acetate, alcohol, toluene, etc. may be added, and distillation actuation may be performed.

[0057] Specifically as alkali, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, n butylamine, triethylamine, etc. are mentioned. If the above reactions (hydrolysis and the condensation polymerization reaction of epoxy group content trialkoxysilane, and diol-izing of this epoxy group) are performed, the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (a) of the principal chain end non-closure will be obtained. The hydroxyl group and/or the alkoxy group exist in the principal chain end of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (a) of the obtained principal chain end non-closure.

[0058] performing the end closure (silanizing) reaction of the principal chain end of such the non-closure in this invention using 1 functionality sililation reagent -- a principal chain end -- it is desirable more than 75 mol % and to permute 80-100-mol % by the end closure radical (end cap radical) preferably at least. Un-arranging may arise practically that the amount of the permutation from the principal chain end group of the non-closure to an end cap radical (end closure radical), i.e., the amount of an end closure radical, is lacking in the stability at the time of storage of hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (b) and (the polyorgano silsesquioxane which contained the hydroxyl group in the example:all side chain), and it tends to produce gelation less than [75 mol %].

[0059] What is necessary is just to make the following sililation reagent (end encapsulant, end cap agent) add and react to the solution of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (a) of the principal chain end non-closure, in order to perform the end silanizing reaction of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (a) of such the principal chain end non-closure. The end cap said here means permuting reactant high Si-OR linking directly to the silicon atom of polyorgano silsesquioxane, OR radical of Si-OH, an OH radical, etc. in OSi(CH₃)₃ grade (R: alkyl group). By performing end cap-ization, the multi-quantification reaction of poly silsesquioxane becomes slow, and preservation stability becomes good.

[0060] As for end encapsulant (example: hexa methyl disiloxane), in the case of such a reaction, it is more desirable than computational complexity to use it a little with an excessive amount (usually example : to one end silanol group about 1.2 to 5-time amount).

[0061] moreover, such a silanizing (end closure) reaction -- hydrolysis and the condensation polymerization reaction of the above-mentioned epoxy group content trialkoxysilane, diol-izing, etc. -- the same -- for example, the inside of inert gas, such as nitrogen, -- usually -- preferably, it is 50-90 degrees C still more preferably, for example, 20-100-degree C 30-95 degrees C are carried out for about 1 to 8 hours. Moreover, in order to stop such a reaction, the methanol solution of a potassium hydroxide etc. is used.

[0062] moreover -- as a solvent -- for example, ethanol, a methanol, isopropyl alcohol, butyl acetate, ethyl acetate, MIBK, etc. -- small quantity [-- a total of 100 weight sections of the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (a) of the principal chain end non-closure, and a sililation reagent -- receiving -- the 10 - 1000 weight section -- it can be preferably used by 10 - 100 weight section extent]. In the desirable mode of this invention, it is desirable to use the alcohol (preferably a methanol, ethanol, or such mixture) which carries out the byproduction of the epoxy group content trialkoxysilane in case it carries out condensation polymerization and hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane is manufactured, hydrolysis and as a solvent in the permutation process to the hydroxyl group of a principal chain end and/or the

principal chain end closure radical (end cap radical) of an alkoxy group.

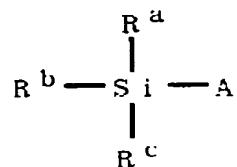
[0063] such a reaction -- pH 1-6 -- it is effective if it carries out under with a pH of about three to five acidity preferably. In this case, as an acid used, organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, formic acid, an acetic acid, and oxalic acid, are mentioned, for example.

[0064] In addition, the above-mentioned reaction condition can be suitably set up according to a degree of the end closure (example: trimethylsilylation), a class of solvent, etc. which are searched for.

As <end encapsulant (silylation reagent)> end encapsulant (end cap), the thing which cannot be easily influenced of the water of the excessive amount in the case of said hydrolysis, or the thing from which it hydrolyzes under an acid ambient atmosphere, and the trialkylsilyl-ized agent itself turns into a silylation reagent is used, for example.

[0065] As such end encapsulant, it is following type (i): [0066].

[Formula 8]

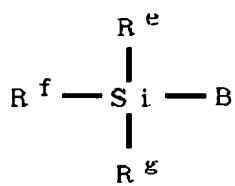


• • • (i)

[0067] (As for Ra, Rb, and Rc, a carbon number shows unsubstituted [one or more] or a permutation hydrocarbon group among a formula (i), and these may be mutually the same and may differ.) A shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine. The compound expressed is desirable.

[0068] The radical hydrolyzed with the superfluous water taken for the hydrolysis nature machine A in this formula (i) to carry out hydrolysis condensation of said monomer is meant. As such a hydrolysis nature machine A Specifically For example, hydrogen, a sulfhydryl group, a halogen, a hydroxy group, A vinyl group, the amino group, a glycidyl group, a carboxyl group, unsubstituted or permutation hydrocarbon-group content oxy-radicals (example: an aralkyloxy radical, aryloxy group, etc.), the amino group, unsubstituted, permutation hydrocarbon-group content carboxyloxy group, or the following type (ii) : [0069]

[Formula 9]



• • • (ii)

[0070] (As for Re, Rf, and Rg, a carbon number shows unsubstituted [one or more] or a permutation hydrocarbon group among a formula (ii), and these may be mutually the same and may differ.) B shows ether oxygen and the amino group. The radical expressed is mentioned.

[0071] Specifically as such end encapsulant, the following compounds are mentioned. Namely, a trimethyl silanol, a methoxy trimethyl silane, a methoxy triethyl silane, Triethylethoxysilane, 2-chloroethoxy trimethyl silane, A chloro methyl dimethylethoxy silane, an ethoxy TORIME chil

silane, 2-propynyoxy trimethyl silane, a dimethylethoxy ethynyl silane, A 1-chloro methyl-2-chloroethoxy trimethyl silane, an allyloxy trimethyl silane, Ethoxy dimethylvinylsilane, an isopropanal PENOKISHI trimethyl silane, 3-chloropropyl trimethyl silane, allyloxy dimethylvinylsilane, 1-chloro methylethoxy dimethylvinylsilane, a tert-butoxy trimethyl silane, 1-methyl propyloxy trimethyl silane, an iso butoxy trimethyl silane, A butoxy trimethyl silane, 3-aminopropyldimethylmethoxysilane, A full furyloxy trimethyl silane, a trimethyl pentyloxy silane, An isopentyloxy trimethyl silane, 2, 4-dichloro phenoxy trimethyl silane, A chloro MECHIRUJI methylphenoxy silane, 2-chloro phenoxy trimethyl silane, 4-nitro phenoxy trimethyl silane, a hydroxy phenoxy trimethyl silane, Dimethyl furfuryl oxy-vinylsilane, a 2-hydroxy phenoxy trimethyl silane, 1-chloro hexenoxy trimethyl silane, a cyclohexyloxy trimethyl silane, A hexyloxy trimethyl silane, butyl-2-hydroxyethyl thiomethyl dimethylsilane, Dimethyl ethynyl-2, 4, 5-trichlorophenoxy silane, 2, 4-dichloro phenoxy ethynyl dimethylsilane, Trimethylsilyl benzoate, benzyloxy chloro methyl dimethylsilane, 3-amino phenoxy dimethylvinylsilane, a dimethylethoxy-3-glycidoxy propyl silane, Dimethyl-2-[(2-ethoxy ethoxy) ethoxy] vinylsilane, A methoxy TORIPURO pill silane, dimethyl-3-methyl-4-chloro phenoxy vinylsilane, Dimethyl-2-methyl-4-chloro phenoxy vinylsilane, a chloro methyl dimethyl-2-phenylethoxy silane, A benzyl dimethylethoxy silane, dimethyl-2-piperidino ethoxy vinylsilane, 2-ethylhexyloxy trimethyl silane, an octyl trimethyl silane, Triethyl silyl benzoate, benzylidene-3-ethoxy dimethylsilyl propylamine, Diphenyl ethoxy methylsilane, a dodecyloxy trimethyl silane, Diphenyl ethoxy vinylsilane, an acetyl triphenyl silane, an ethoxy triphenyl silane, A triphenyl silanol, a trimethyl silanol, triethyl silanol, A TORIPURO pill silanol, a tributyl silanol, pentamethyldisiloxane, 1, 3-diethynyl-1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, N, an O-Bis(trimethylsilyl) trifluoro acetamide, 1, the 3-divinyls 1, 1, and 3, 3-tetramethyl disiloxane, A Bis(trimethylsilyl) uracil, a Bis(trimethylsilyl) thyrosin, 1, 3-Bis(acetoxy methyl) tetramethyl disiloxane, 1-(N and N-dimethylthiocarbamoyl thiomethyl)-1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-chloropropyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-mercpto propyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-hydroxypropyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-aminopropyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(2-aminoethyl aminomethyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, 3-methyl piperidinomethyl pentamethyldisiloxane, 4-methyl piperidinomethyl pentamethyldisiloxane, Hexa ethyl disiloxane, 1, 3-dibutyl-1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1-(2-methyl piperidinomethyl)-1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, 1-(3-methyl piperidinomethyl)-1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, Pentamethyl-3-piperidino propyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-acetoxy propyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis[3-(N-methyl carbamoyl OKISHIPUROPIRU) tetramethyl disiloxane, 3-(4-methyl piperidino propyl) pentamethyldisiloxane, 3-(2-methyl piperidino propyl) pentamethyldisiloxane, 1, 3-diphenyl-1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(dioxy anil ethyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-glycidoxy propyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, Hexa propyl disiloxane, 1, 3-dimethyl-1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl disiloxane, 1, 1 and 3, the 3-tetra-phenyl-1, 3-divinyl siloxane, allyl compound JIMECHIRUSHIRA N, diethyl methylsilane, a triethyl silane, a butyldimethyl silane, Dimethyl phenylsilane, methylphenyl vinylsilane, a TORIPURO pill silane, Diphenyl methylsilane, a triphenyl silane, 1-piperidinomethyl-1, 1, 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, 1, 3-divinyl-1, 1, 3, and 3-tetramethyl disilazane, pentamethyl piperidinomethyl disiloxane, 4-trimethylsiloxyphenyl trimethyl silane, hexa methyl disiloxane, 3-(3-methyl piperidino propyl) pentamethyldisiloxane, Trimethylchlorosilane, triethyl chlorosilicane, TORIPURO pill chlorosilicane, Diethyl methyl chlorosilicane, ethyl dimethyl chlorosilicane,

butyldimethyl chlorosilicane, t-butyldimethyl chlorosilicane, butyl diethyl chlorosilicane, t-butyl diethyl chlorosilicane, triphenyl chlorosilicane, diphenyl methyl chlorosilicane, phenyl dimethyl chlorosilicane, etc.

[0072] such end encapsulants -- one sort -- or it can combine suitably and two or more sorts can be used. Among such end encapsulants, a trimethyl silanol, hexa methyl disiloxane, A KURORU methyl dimethylethoxy silane, an acetyl triphenyl silane, An ethoxy triphenyl silane, a triphenyl silanol, triethyl silanol, A TORIPURO pill silanol, a tributyl silanol, hexa ethyl disiloxane, Trimethylmethoxysilane, trimethylethoxysilane, triethylmethoxysilane, and triethylethoxysilane are desirable and hexa ethyl disiloxane, hexa methyl disiloxane, a trimethyl silanol, and triethyl silanol are used further preferably.

[0073] <Application> The above hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (b) is independent as it is, and may be used for the application of adhesives, a heat-resistant coating ingredient, a printing platemaking ingredient, a printed-circuit creation ingredient, the resist ingredient for lettering, etc.

[0074] Or for example, this hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (b), alcoholic hydroxyl-group content acrylic resin, and the poly isocyanate or a melamine may be blended, and you may use for the application of adhesives, a coating, etc. as a resin constituent. Such a resin constituent is usable to adhesion with glass besides metals, such as aluminum, acrylic resin, ABS plastics, a polycarbonate, etc., and excellent in especially adhesion with aluminum. When such a resin constituent is used as the above-mentioned adhesives for metals It is the amount of 0.1 - 10 weight section preferably. such a resin constituent -- hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane (b) -- 0.01 - 20 weight section -- It is the amount of 30 - 60 weight section preferably. alcoholic hydroxyl-group content acrylic resin -- 10 - 90 weight section -- It is the amount of 30 - 60 weight section preferably. the poly isocyanate or a melamine -- 10 - 90 weight section -- solvents (viscosity modifier), such as toluene contained as occasion demands, a xylene, butyl acetate, and propylene glycol methyl ether acetate, -- 10 - 90 weight section -- it may be preferably contained in the amount of 30 - 60 weight section. However, let all the component sum totals in a resin constituent be the 100 weight sections.

[0075] As alcoholic hydroxyl-group content acrylic resin, the acrylic polyol of 20 to hydroxyl value 200 (KOHmg/g) extent, polyether polyol, polyester polyol, etc. are mentioned, for example.

[0076] As poly isocyanate, hexamethylene di-isocyanate system poly isocyanate, isophorone diisocyanate system poly isocyanate, etc. are mentioned, for example.

[0077] Although based on the application etc., when used as a coating, in addition to the above-mentioned component, arbitration components, such as a color pigment, a plasticizer, a pigment agent, a thickener, insect killing and a germicide, a bulking agent (extending agent), rust preventives, a flattening, a stain proofing agent (poison), and a metal powder, may be further contained in such a resin constituent, for example.

[0078]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane concerning this invention has uniform and high reactivity, and preservation stability is also excellent, and, moreover, it is hard to gel it at the time of manufacture.

[0079] Moreover, the resin constituent which serves as polyorgano silsesquioxane containing the hydroxyl group of this invention from the acrylic copolymerization resin and the poly isocyanate compound which have an alcoholic hydroxyl group is excellent in adhesion with a metal, especially aluminum.

[0080]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to the following example.

[0081] In addition, each physical-properties value in an example and the example of a comparison was measured according to the following approach.

[Adhesion] JIS The squares method (measure number of divisions 100) according to K5400 estimated.

[0082] the product made from [nuclear-magnetic-resonance spectrum analysis] Bruker -- AMX-400 were used and analysis of 1 H-NMR, 13 C-NMR, and 29 Si-NMR was performed.

[0083] The VALOR-III mold Fourier transform infrared spectrophotometer by [infrared-absorption-spectrum analysis] Jasco Corp. was used, and the infrared absorption spectrum was measured by transmissometry.

[0084] It measured using [number-average-molecular-weight] gel permeation chromatography (GPC). On the occasion of measurement, "CR-3A" by Shimadzu was used, it was used for the serial at the column, having connected "Shodex KF-801, KF-802, KF-803, KF-804" by Showa Denko K.K., and polystyrene was measured as the standard substance.

[0085]

[Example 1] 236.34g (1000mmol) of gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane and 54.06g (3000mmol) of water were taught to the 500ml flask furnished with a thermometer, churning equipment, a reflux condenser, and nitrogen installation tubing under the nitrogen air current, and the mixture in this flask was cooled to 5 degrees C.

[0086] Subsequently, after 4.9g (5mmol) of sulfuric-acid water solutions of 10.0% of concentration was dropped at this mixture over 30 minutes, this mixture was kept at 10 degrees C for 60 minutes. Subsequently, the temperature of a reaction container was adjusted by the water bath, and the reaction temperature of mixture was kept at 70 degrees C. The hydrolysis condensation reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current for 3 hours, next hexa methyl disiloxane 65g (400mmol) was added, and the silanizing reaction was performed for 3 hours.

[0087] The obtained reaction mixture was cooled to 40 degrees C. Subsequently, the potassium-hydroxide water solution neutralized the reaction solution, and reaction mixture (mixture) was held under the room temperature (25 degrees C) overnight.

[0088] Consequently, reaction mixture was divided into two-layer. Subsequently, 150g of butyl acetate was added in the lower layer extracted among two-layer, mixture was distilled at 200mmHg(s) and 40 degrees C, and the 200g solvent was removed.

[0089] It agitated for 1 hour, after adding 200g butyl acetate in the obtained solution. Subsequently, it filtered with the filter whose average pole diameter is 0.8 microns, and the transparent and colorless solution (900g) was obtained.

[0090] The number average molecular weight of this compound (solution) measured in GPC was 3600. As a result of 1 H-NMR measurement of this compound, the glycidyl group of a raw material was not observed and it became clear from the result of IR measurement that the hydroxyl group is generating. It is thought that a glycidyl group and water reacted and the hydroxyl group generated from these things.

[0091] Moreover, heavy water permuted the hydroxyl group generated here, it was checked that the hydroxyl group of the diol which the glycidyl group of a charge reacted with water and produced by 1 H-NMR measurement when the quantum of the hydroxyl group which disappeared was performed, and the equivalent has disappeared, and the thing of the side chain of the polyorgano silsesquioxane compounded here for which almost (more than 95 mol %) is

changed into diol was checked.

[0092] Moreover, when checked in 1 H-NMR, more than average 75 mol % (specifically 82%) of the principal chain end group of the compounded polyorganosilsesquioxane was trialkylsilyl-ized.

[0093]

[The example 1 of a comparison] By the same approach as an example 1, the amount of the water at the time of hydrolysis condensation was changed as follows, and hydroxyl-group content polyorganosilsesquioxane was manufactured.

[0094] 236.34g (1000mmol) of gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane and 18.02g (1000mmol) of water were taught to the 500ml flask furnished with a thermometer, churning equipment, a reflux condenser, and nitrogen installation tubing under the nitrogen air current, and mixture was cooled to 5 degrees C. After 4.9g (5mmol) of hydrochloric-acid water solutions of 10.0% of concentration was dropped at mixture over 30 minutes, mixture was kept at 10 degrees C for 60 minutes.

[0095] Subsequently, the temperature of a reaction container was adjusted by the water bath, the reaction temperature of mixture was kept at 70 degrees C, the hydrolysis condensation reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current for 3 hours, next hexa methyl disiloxane 65g (400mmol) was added, and the silanizing reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current at the same temperature (70 degrees C) for 3 hours.

[0096] The obtained reaction mixture was cooled to 40 degrees C. The potassium-hydroxide water solution neutralized the reaction solution, and mixture was held to room temperature (25) ** overnight. Subsequently, 150g of butyl acetate was added, mixture was distilled at 200mmHg(s) and 40 degrees C, and the 200g solvent was removed. It agitated for 1 hour, after adding 200g butyl acetate in the obtained solution. It filtered with the filter whose average pole diameter is 0.8 microns, and the transparent and colorless solution (900g) was obtained.

[0097] The number average molecular weight of the obtained compound measured in GPC was 2000. From 1 H-NMR measurement of this compound, many unreacted glycidyl groups were checked, and this compound had bad stability and it gelled it three days after.

[0098]

[The example 2 of a comparison] By the same approach as an example 1, the amount of the acid at the time of hydrolysis condensation was changed as follows, and hydroxyl-group content polyorganosilsesquioxane was manufactured.

[0099] gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane 236.34g (1000mmol) and 54.06g (3000mmol) of water were taught to the 500ml flask furnished with a thermometer, churning equipment, a reflux condenser, and nitrogen installation tubing under the nitrogen air current, and mixture was cooled to 5 degrees C. After 0.01g (0.01mmol) of 10.0% of hydrochloric-acid water solutions was dropped at mixture over 30 minutes, mixture was kept at 10 degrees C for 60 minutes.

[0100] Subsequently, the temperature of a reaction container was adjusted by the water bath, the reaction temperature of mixture was kept at 70 degrees C, the hydrolysis condensation reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current for 3 hours, next hexa methyl disiloxane 65g (400mmol) was added, and the silanizing reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current at the same temperature (70 degrees C) for 3 hours. The obtained reaction mixture was cooled to 40 degrees C. The potassium-hydroxide water solution neutralized the reaction solution, and mixture was held to the room temperature overnight. 150g of butyl acetate was added to the obtained reaction mixture, mixture was distilled at 200mmHg(s) and 40 degrees C, and the 240g solvent was removed.

[0101] It agitated for 1 hour, after adding 200g butyl acetate in the obtained solution. It filtered with the filter with an average pole diameter of 0.8 microns, and the transparent and colorless solution (900g) was obtained.

[0102] Number average division-into-equal-parts **** of the obtained compound measured in GPC was 600. When 1 H-NMR and 29 Si-NMR of this compound were measured, the ladder structure which the hydrolysis condensation reaction of a raw material monomer does not fully advance, but many unreacted monomers and low-molecular oligomer are observed, and is searched for was hardly built.

[0103]

[The example 3 of a comparison] By the same approach as an example 1, the class of acid at the time of hydrolysis condensation was changed as follows, and hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane was manufactured.

[0104] This mixture that prepared gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane 236.34g (1000mmol) and 54.06g (3000mmol) of water, and was taught to the 500ml flask furnished with a thermometer, churning equipment, a reflux condenser, and nitrogen installation tubing under the nitrogen air current was cooled to 5 degrees C. After 10.13g (10mmol) of hydrochloric-acid water solutions of 3.6% of concentration was dropped at mixture over 30 minutes, the obtained mixture was kept at 10 degrees C for 60 minutes.

[0105] Subsequently, the temperature of a reaction container was adjusted by the water bath, the reaction temperature of mixture was kept at 70 degrees C, the hydrolysis condensation reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current for 3 hours, next hexa methyl disiloxane 65g (400mmol) was added, and the silanizing reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current at the same temperature (70 degrees C) for 3 hours. The obtained reaction mixture was cooled to 40 degrees C. The potassium-hydroxide water solution neutralized the reaction solution, and the obtained mixture was held to the room temperature overnight.

[0106] Subsequently, 150g of butyl acetate was added into this mixture, the obtained mixture was distilled at 200mmHg(s) and 40 degrees C, and the 240g solvent was removed. It agitated for 1 hour, after adding 200g butyl acetate in the obtained solution. It filtered with the filter with an average pole diameter of 0.8 microns, and the transparent and colorless solution (900g) was obtained.

[0107] When measured in GPC, the number average molecular weight of the obtained compound was 600. The hydrochloric acid this compound of whose is a catalyst reacted with the glycidyl group, and hydrolysis condensation hardly advanced, and the addition reaction of the water to a glycidyl group hardly advanced as a result of 1 H-NMR measurement, either, and generation of a hydroxyl group was not accepted.

[0108]

[Example 2] The constituent which carried out mixed combination of the following component at homogeneity was prepared using the resin prepared in the above-mentioned example 1. This constituent was left for seven days at the room temperature after paint in the aluminum steel plate (JIS A1050P) so that the desiccation thickness obtained might be set to 20 micrometers, and the base material was created. When squares adhesion evaluation of this base material was performed, it became 100/100.

[0109]

It was obtained in the example 1 (hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane).

.... The 0.5 weight sections A801 The 59.0 weight sections (Dainippon Ink acrylic polyol

hydroxyl value 100 KOHmg/g)

SUMIJURU N-3500 The 10.0 weight sections (hexamethylene di-isocyanate system polyisocyanate by the Sumitomo Bayer urethane company)

Propylene glycol methyl ether acetate The 30.5 weight sections [0110]

[Example 3] The constituent which carried out mixed combination of the following component at homogeneity was prepared using the resin prepared in the above-mentioned example 1. This constituent was left for seven days at the room temperature after paint in the aluminum steel plate (JIS A1050P) so that the desiccation thickness obtained might be set to 20 micrometers, and the base material was created. When squares adhesion evaluation of this base material was performed, it became 100/100.

[0111]

It was obtained in the example 1 (hydroxyl-group content polyorgano silsesquioxane).

.... The 0.05 weight sections A801 The 59.0 weight sections Sumi Joule N-3500 The 10.0 weight sections Propylene glycol methyl ether acetate The 30.95 weight sections [0112]

[The example 4 of a comparison] The constituent which carried out mixed combination of the following component at homogeneity was prepared. The obtained constituent was left for seven days at the room temperature after paint so that the desiccation thickness might be set to 20 micrometers to an aluminum steel plate (JIS A1050P), and the base material was created. When squares adhesion evaluation of this base material was performed, it became 0/100.

[0113]

A801 The 59.0 weight sections Sumi Joule N-3500 The 10.0 weight sections Propylene glycol methyl ether acetate In the application more than the 31.0 weight sections, and the example of a comparison, the result of having measured the physical properties (squares adhesion test) of a paint film is combined, and is shown in Table 1.

[0114]

[Table 1]

表1 (基盤目密着性試験)

	基盤目密着性	
実施例 2	1	0
実施例 3	0	1
比較例 4	0	1

[0115]

[Example 4]

(What used the triphenyl silyl radical content compound for silanizing of an end) This mixture that prepared 236.34g (1000mmol) of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane and 54.06g (3000mmol) of water, and was taught to the 50ml flask furnished with a thermometer, churning equipment, a reflux condenser, and nitrogen installation tubing under the nitrogen air current was cooled to 5 degrees C.

[0116] Subsequently, after 4.9g (5mmol) of sulfuric-acid water solutions of 10.0 % of the weight

of concentration was dropped at this mixture over 30 minutes, the obtained mixture was kept at 10 degrees C for 60 minutes. Subsequently, the temperature of a reaction container was adjusted by the water bath, the reaction temperature of mixture was kept at 70 degrees C, the hydrolysis condensation reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current for 3 hours, next hexa phenyl disiloxane 213.92g (400mmol) was added, and the silanizing reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current at the same temperature (70 degrees C) for 3 hours. The obtained reaction mixture was cooled to 40 degrees C. The potassium-hydroxide water solution neutralized the reaction solution, and the obtained reaction mixture (mixture) was left under the room temperature (25 degrees C) overnight.

[0117] Subsequently, the lower layer of the liquid divided into two-layer was extracted. 150g of butyl acetate was added from this lower layer to the extraction object, the obtained mixture was distilled at 200mmHg(s) and 40 degrees C, and the 200g solvent was removed. It agitated for 1 hour, after adding 200g butyl acetate in the obtained solution.

[0118] Subsequently, it filtered with the filter whose average pole diameter is 0.8 microns, and the transparent and colorless solution (1000g) was obtained. When the determination of molecular weight was carried out in GPC, the number average molecular weight of the obtained compound (solution) was 4000.

[0119] As a result of 1 H-NMR measurement of this compound, the glycidyl group of a raw material was not observed and that the hydroxyl group is generating became whether to be ** from the result of IR measurement. It is thought that a glycidyl group and water reacted and the hydroxyl group generated from these things.

[0120] Moreover, heavy water permuted the hydroxyl group generated here, it was checked that the hydroxyl group of the diol which the glycidyl group of a charge reacted with water and produced by 1 H-NMR measurement when the quantum of the hydroxyl group which disappeared was performed, and the equivalent has disappeared, and the thing of the side chain of the polyorgano silsesquioxane compounded here for which almost (more than 95 mol %) is changed into diol was checked.

[0121] Moreover, when checked in 1 H-NMR, more than average 75 mol % of the principal chain end group of the compounded polyorgano silsesquioxane was trialkylsilyl-ized.

[0122]

[Example 5] This mixture that prepared beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane 246.4g (1000mmol) and 54.06g (3000mmol) of water, and was taught to the 50ml flask furnished with a thermometer, churning equipment, a reflux condenser, and nitrogen installation tubing under the nitrogen air current was cooled to 5 degrees C.

[0123] Subsequently, after 4.9g (5mmol) of sulfuric-acid water solutions of 10.0 % of the weight of concentration was dropped at this mixture over 30 minutes, the obtained mixture was kept at 10 degrees C for 60 minutes. Subsequently, the temperature of a reaction container was adjusted by the water bath, the reaction temperature of mixture was kept at 70 degrees C, the hydrolysis condensation reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current for 3 hours, next hexa methyl disiloxane 65g (400mmol) was added, and the silanizing reaction was performed to the bottom of a nitrogen air current at the same temperature (70 degrees C) for 3 hours. The obtained reaction mixture was cooled to 40 degrees C. The potassium-hydroxide water solution neutralized the reaction solution, and the obtained reaction mixture (mixture) was left under the room temperature (25 degrees C) overnight.

[0124] Subsequently, the lower layer of the liquid divided into two-layer was extracted. 150g of butyl acetate was added from this lower layer to the extraction object, the obtained mixture

was distilled at 200mmHg(s) and 40 degrees C, and the 200g solvent was removed. It agitated for 1 hour, after adding 200g butyl acetate in the obtained solution.

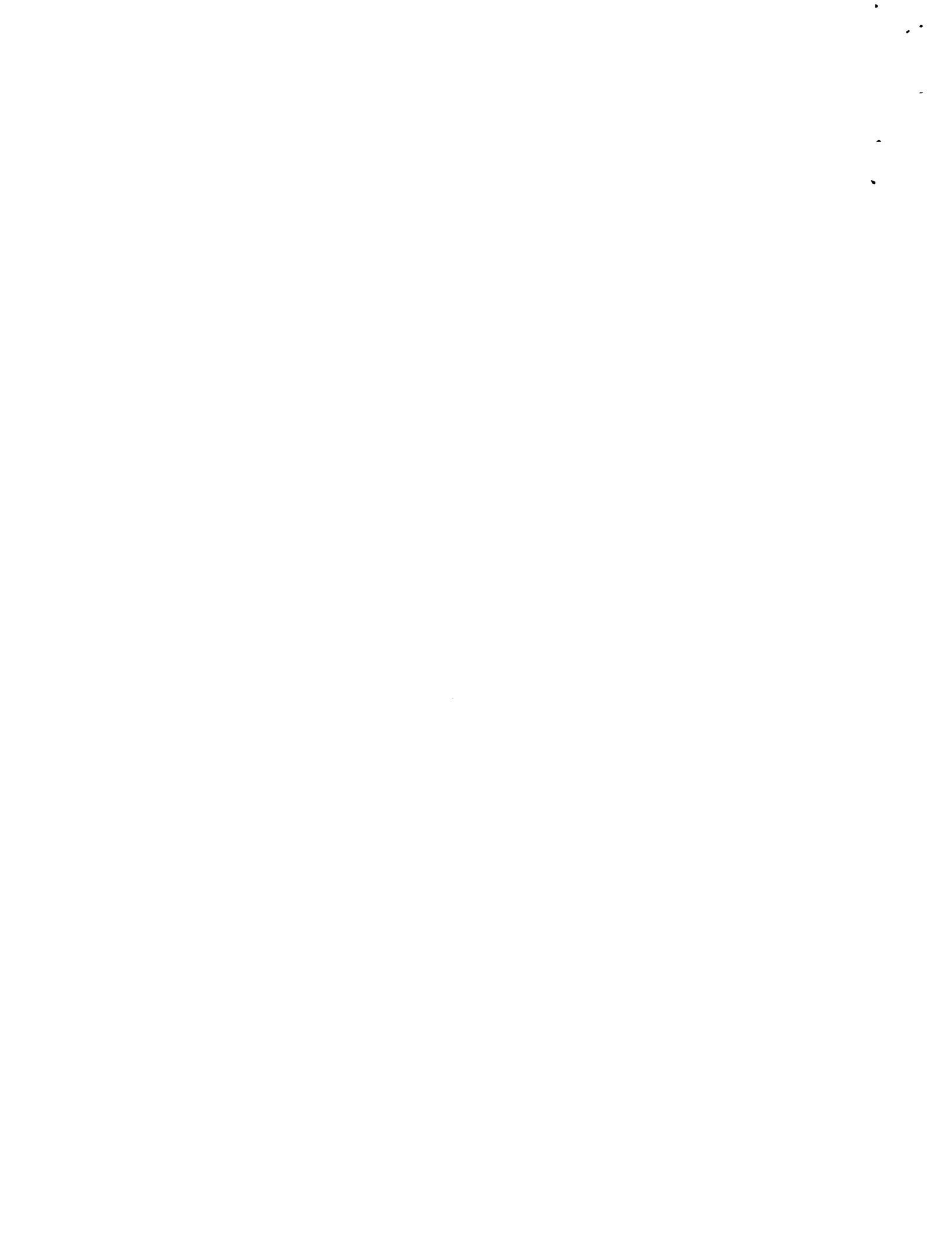
[0125] Subsequently, it filtered with the filter whose average pole diameter is 0.8 microns, and the transparent and colorless solution (900g) was obtained. When molecular weight was measured in GPC, the number average molecular weight of the obtained compound (solution) was 3700.

[0126] As a result of 1 H-NMR measurement of this compound, the glycidyl group of a raw material was not observed and that the hydroxyl group is generating became whether to be ** from the result of IR measurement. It is thought that a glycidyl group and water reacted and the hydroxyl group generated from these things.

[0127] Moreover, heavy water permuted the hydroxyl group generated here, it was checked that the hydroxyl group of the diol which the glycidyl group of a charge reacted with water and produced by 1 H-NMR measurement when the quantum of the hydroxyl group which disappeared was performed, and the equivalent has disappeared, and the thing of the side chain of the polyorgano silsesquioxane compounded here for which almost (more than 95 mol %) is changed into diol was checked.

[0128] Moreover, when checked in 1 H-NMR, more than average 75 mol % of the principal chain end group of the compounded polyorgano silsesquioxane was trialkylsilyl-ized.

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87834

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 08 G 77/14	NUG	C 08 G 77/14	NUG
	NUB		NUB
18/61	NEM	18/61	NEM
18/62	NEN	18/62	NEN
C 08 L 33/14	L J E	C 08 L 33/14	L J E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-239395

(22)出願日 平成8年(1996)9月10日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 村上正敏

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 松岡正己

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 鶴居徳俊

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオルガノシリセスキオキサン、その製造方法並びに該化合物を含有する樹脂組成物

(57)【要約】

【解決手段】主鎖末端基の75モル%以上が、末端封止基であり、かつ、全側鎖基が水酸基含有基であるかまたは側鎖基が実質的に水酸基含有基とエポキシ基含有基とからなり、数平均分子量が1000～3000である水酸基含有ポリオルガノシリセスキオキサン。この化合物は、エポキシ基含有トリアルコキシランと水とを反応させて、該エポキシ基含有トリアルコキシランを加水分解・縮重合させるとともに、該エポキシ基を水と反応させてジオール化した後、1官能性シリル化剤と反応させることにより製造される。

【効果】この化合物は、保存安定性に優れ、均一で高い反応性を有する。この方法では、製造時にゲル化せず、安定供給可能。

【特許請求の範囲】

【請求項1】主鎖末端基の75モル%以上が、末端封止基であり、

かつ、全側鎖基が水酸基含有基であるかまたは実質的に水酸基含有基とエポキシ基含有基とからなっているかであり、

数平均分子量が1000～30000であることを特徴とする水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン。

【請求項2】上記末端封止基が、トリアルキルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジアルキルシリル基、ジフェニルアルキル基のうちから選択される何れか1種または2種以上の基（但し、これらの基中の水素原子の全部または一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。）であることを特徴とする請求項1に記載の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン。

【請求項3】エポキシ基含有トリアルコキシシランと水とを反応させて、該エポキシ基含有トリアルコキシシランを加水分解・縮重合させるとともに、該エポキシ基を水と反応させてジオール化した後、1官能性シリル化剤と反応させることを特徴とする、請求項1に記載の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法。

【請求項4】エポキシ基含有トリアルコキシシランを加水分解・縮重合する際に、酸触媒として、硫酸を該シラン1モルに対して0.00005～0.05モルの量で用いることを特徴とする請求項3記載の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法。

【請求項5】請求項1または2に記載の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンと、アルコール性水酸基含有アクリル樹脂と、ポリイソシアネートとを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン、その製造方法並びに該水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含有する樹脂組成物に関し、さらに詳しくは側鎖に水酸基、エポキシ基含有基（例：グリシジル基）等の反応性基を有するポリオルガノシルセスキオキサン、その製造方法並びに該水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含有する樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】一般式 $[-RSiO_{3/2}-]$ ：Rはアルキル基、アリール基等の側鎖）で示される梯子状ポリオルガノシロキサンは、通称「ラダーシリコーン」と呼ばれ、その特異な構造と性能に着目して古くから研究されてきた。

【0003】中浜らは、該ラダーシリコーンの側鎖（RまたはR'）として、それまでのメチル基等のアルキル基やフェニル基等のアリール基以外の側鎖を有するラダーシリコーンの合成を試み、側鎖に、ビニル基やメタク

リオキシプロピル基をフェニル基とともに併せ持つラダーシリコーンの合成に成功したことを報告している（Preprints Japan, 29, 73(1980) Polymer）。

【0004】また、側鎖として先のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他にアラルキル基、これらのハロゲン置換誘導体基を有するラダーシリコーンも提案されている（例えば特開昭50-111198号公報、特開平3-20331号公報）。

【0005】さらに、側鎖メチル基またはフェニル基を含有するラダーシリコーンの主鎖末端に α -メタクリロキシアルキルトリアルコキシシラン（特開昭57-12057）や α -メタクリロキシアルキルジメチルクロルシラン（特開昭59-213728号公報）を反応させて、レジスト等に使用される光重合性のシリコーン化合物；側鎖にメチル基と α -メタクリロキシ基が5/1の割合で存在するラダーシリコーン（数平均分子量4500）に、 ω -ジメルカブト変性ジメチルポリシロキサンを反応させたメルカブト基含有ラダーシリコーン（特開平5-125192号公報）；側鎖に不飽和基またはメルカブト基を1分子当たり少なくとも1個含有する直鎖状ポリシロキサンをグラフトしてなるグラフト変性ラダーシリコーン（特開平6-41307号公報）；などが提案され、この特開平6-41307号公報には、該不飽和基やメルカブト基を12.5～20モル%含むラダーシリコーンの合成例が報告されている。

【0006】この特開平6-41307号公報では、グラフト用基体ラダーシリコーンの側鎖として、該不飽和基やメルカブト基の他に炭素原子数1～3のアルキル基、置換または非置換フェニル基から選ばれたものが好みとしており、その実施例にはメチル基が75モル%以上のラダーシリコーンが例示されている。

【0007】しかしながら、この方法ではモノマーであるメチルトリアルコキシシランの反応性が他のシランモノマーに比べ著しく高いため、実際には側鎖にメルカブト基が導入されないラダーシリコーンが統計学上数%～十数%の確率で生成することになり、均一で高い反応性を有する水酸基含有ラダーシリコーンを得ることは困難である。

【0008】一方、中浜らは先の報告の中で、末端に水酸基、アルコキシル基等を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、末端の水酸基、アルコキシル基などの官能基の反応性が高く、ゲル化を起こしてしまい、合成不可能であったと述べている。

【0009】水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、例えば、特開平2-107638公報に記載されているが、具体的な実施例はなく、また、この水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン調製用モノマーに相当する水酸基含有トリアルコキシシランを原料として從来知られている方法で、この公報に記載のものに相当する水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの合成を

試みたところ、ゲル化が起こり目的とする水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは得られなかった。

【0010】そこで本発明者らは、このような側鎖に水酸基を含有するポリオルガノシルセスキオキサンを得るべく鋭意研究を重ねた結果、グリシル基等のエポキシ基含有トリアルコキシシランを加水分解・縮重合しラダー構造を構築する際に、特定の酸性触媒を用いることによって、グリシル基等の側鎖のエポキシ基と水とを反応させることにより、少なくとも1分子中(側鎖基中)に1個以上の水酸基を含有するポリオルガノシルセスキオキサンを得ることができることなどを見出して本発明を完成するに至った。

【0011】

【発明の目的】本発明は上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、保存安定性に優れ、均一で高い反応性を有するポリオルガノシルセスキオキサンおよび該水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含有する樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0012】本発明は、製造時にゲル化せず、安定供給可能な水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【発明の概要】本発明に係る水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(官能基含有ポリオルガノシロキサン)は、主鎖末端基の75モル%以上が、末端封止基(end cap group)、好ましくはトリアルキルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジアルキルシリル基、ジフェニルアルキルシリル基のうちから選択される何れか1種または2種以上の基(但し、これらの基中の水素原子の全部または一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。)であり、かつ、全側鎖基が水酸基含有基であるかまたは実質的に水酸基含有基とエポキシ基含有基とからなっているかであり、数平均分子量が1000~30000であることを特徴としている。

【0014】本発明に係る水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法は、エポキシ基含有トリアルコキシシランと水とを反応させて、該エポキシ基含有トリアルコキシシランを加水分解・縮重合させるとともに、該エポキシ基を水と反応させてジオール化した後、1官能性シリル化剤と反応させることにより、上記の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを得ることを特徴としている。

【0015】本発明では、このエポキシ基含有トリアルコキシシランを、加水分解・縮重合する際に、酸触媒、好ましくは硫酸の存在下に行なうことが好ましく、さらには硫酸を該シラン1モルに対して0.00005~0.05モルの量で用いることが望ましい。

【0016】本発明に係る樹脂組成物は、上記の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンと、アルコール性

10

水酸基含有アクリル樹脂と、ポリイソシアネートとを含有することを特徴としている。

【0017】本発明に係る水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、保存安定性に優れている。このような水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、上記方法によればゲル化が生ずることなく製造できる。

【0018】なお、本明細書中においては、このような側鎖基中の水酸基含有基、エポキシ基含有基の量(モル%)、あるいは主鎖中のトリアルキルシリル基等の末端封止基(end cap group)の量(モル%)は、特にその趣旨に反しない限り、何れもその平均値を示す。

【0019】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンおよびその製造方法について具体的に説明する。

【0020】【水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン】本発明に係る水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、主鎖末端基の75モル%以上が、末端封止基(end cap group)、好ましくはトリアルキルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジアルキルシリル基、ジフェニルアルキルシリル基のうちから選択される何れか1種または2種以上の基(置換基)であり、かつこれらの基中の水素原子の全部または一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。

20

【0021】しかも、このような水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンでは、全側鎖基中に、水酸基含有基が1~100モル%、好ましくは50~100モル%、特に好ましくは75~100モル%の量で存在し、残部が実質的にエポキシ基含有基であり、数平均分子量が1000~30000(3万)、好ましくは1000~10000(1万)、特に好ましくは2000~5000である。

30

【0022】上記の水酸基含有基が、全側鎖基中1モル%未満でも合成上、オリゴマーの安定性等の点では特に問題はないが、このような量ではイソシアネート硬化をさせる際に充分な効果を発揮し得ない恐れがある。

40

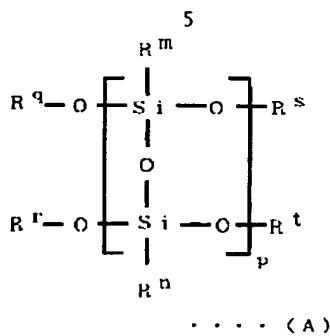
【0023】また、上記水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量が1000未満では、ラダー構造を形成することが困難となる傾向があり、3000を超えると汎用性溶剤との相溶性が低下する傾向がある。

【0024】このような水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、例えば、下記式(A)で表わされる構造を有しており、式中、R^a、R^bは、側鎖有機基であり、-O-R^a、-O-R^b、-O-R^a、-O-R^bは、主鎖の末端基であり、pは繰り返し単位を示し、2~90の数である。

【0025】

【化1】

50



【0026】本発明に係る水酸基含有ポリオルガノシリセスキオキサンでは、この(ii)主鎖末端基（式(A)では、R^q、R^r、R^s、R^t）が、末端封止基（end cap group）、好ましくはトリアルキルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジアルキルシリル基、ジフェニルアルキルシリル基のうちから選択される何れか1種または2種以上の基（置換基）であり、かつこれらの基（置換基）中の水素原子の全部または一部がハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0027】トリアルキルシリル基は、式：-SiR¹⁰ R¹¹R¹² (R¹⁰、R¹¹、R¹²は、互いに同一または相異なるアルキル基、好ましくはそれぞれ炭素数1～5、さらには1～3の鎖状炭化水素基を示す。) で示され、R¹⁰、R¹¹、R¹²中の水素原子は、その全部または一部がC1、Br、I等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0028】このようなトリアルキルシリル基としては、具体的には、例えば、Si原子に3個の鎖状炭化水素基が結合したトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジエチルメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ジプロピルメチルシリル基、プロピルジエチルシリル基、ジブロピルエチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基等；Si原子に3個の芳香族炭化水素基が結合したトリフェニルシリル基等；トリアルキルシリル基中の水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたクロロメチルジメチルシリル基：-Si(CH₃)₂CH₂Cl；などが挙げられる。

【0029】上記フェニルジアルキルシリル基は、Si原子に1個のフェニル基が結合し、2個の鎖状炭化水素基が結合した官能基で、例えば、フェニルジメチルシリル基、フェニルジエチルシリル基、フェニルジブロピルシリル基、フェニルエチルメチルシリル基、フェニルブロピルメチルシリル基、フェニルブロピルエチルシリル基等が挙げられる。

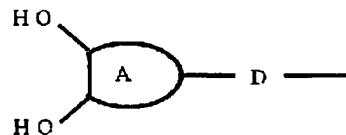
【0030】ジフェニルアルキルシリル基としては、Si原子に2個のフェニル基が結合し、1個の鎖状炭化水素基が結合した官能基で、例えば、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニルエチルシリル基、ジフェニルブロピルシリル基等が挙げられる。

10 【0031】また、側鎖基（式(A)では、R^u、R^v）は、水酸基含有ポリオルガノシリセスキオキサン中に複数個存在しており、これらの側鎖基は実質的に水酸基含有基またはエポキシ基含有基の何れかからなっており、水酸基含有基は、側鎖基（側鎖有機基）中の1～100モル%、好ましくは50～100モル%、さらに好ましくは75～100モル%の量（エポキシ基含有基はそれぞれ残部量であって、「実質的に」とは、場合によっては数モル%以内でアルキル基、アルケニル基、フェニル基など他の有機基が存在できるの意である。）で含まれていることが望ましい。この水酸基含有基が、1モル%未満でも合成上オリゴマーの安定性等の点では特に問題はないが、このような量ではイソシアネート硬化をさせる際に充分な効果を発揮し得ない恐れがある。

【0032】水酸基含有基としては、ジオール、特に、 α 、 β -ジオールが挙げられ、例えば、下記の式(イ)または式(ロ)のようなものが適当である。

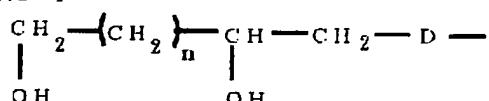
【0033】

【化2】



【0034】

【化3】



30

40

50

【0035】[式(イ)中、Aは炭素数5～8、好ましくは6のシクロアルキル基を示し、Dは、単結合または2価炭化水素基を示し、この2価炭化水素基は炭素数1～8、好ましくは1～5であり、直鎖状または分岐状であってもよく、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテル結合）を含んでいてもよいアルキレン基である。式(ロ)中、nは0から3の整数、好ましくは0であり、Dは、単結合または2価炭化水素基を示し、この2価炭化水素基は炭素数1～8、好ましくは1～5であり、直鎖状または分岐状であってもよく、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテル結合）を含んでいてもよいアルキレン基である。]

このような式(イ)で示される水酸基含有基としては、例えば、 β -(3,4-ジヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、 β -(3,4-ジヒドロキシシクロヘキシル)ブロピル基、 γ -(3,4-ジヒドロキシシクロヘキシル)ブロピル基、 β -(3,4-ジヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、 β -(3,4-ジヒドロキシシ

- ・クロヘキシル) プチル基、 β -(3, 4-ジヒドロキシクロヘキシル) ベンチル基などが挙げられ、 β -(3, 4-ジヒドロキシクロヘキシル) エチル基、 β -(3, 4-ジヒドロキシクロヘキシル) プロピル基が好ましい。

【0036】式(口)で示される水酸基含有基としては、例えば、 β -(2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ) エチル基、 γ -(3, 4-ジヒドロキシプロピルオキシ) プロピル基、 γ -(3, 4-ジヒドロキシプロピルオキシ) プチル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、3, 4-ジヒドロキシプロピル基などが挙げられ、 β -(2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ) エチル基、 γ -(3, 4-ジヒドロキシプロピルオキシ) プロピル基が好ましい。特に好ましくは、 γ -(3, 4-ジヒドロキシプロピルオキシ) プロピル基である。

【0037】エポキシ基含有基(含酸素炭化水素環含有基、オキシラン基含有基)としては、好ましくは、下記式(ハ)、(ニ)が挙げられる。

【0038】

【化4】

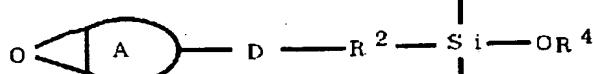


..... (ハ)

【0039】【式(ハ)中、Aは炭素数5~8、好ましくは6のシクロアルキル基を示し、Dは、単結合または2価炭化水素基を示し、この2価炭化水素基は炭素数1~8、好ましくは1~5であり、直鎖状または分岐状であってもよく、酸素原子(エーテル結合)、硫黄原子(チオエーテル結合)を含んでいてもよいアルキレン基である。】

このような脂環族系のエポキシ基含有基としては、具体的には、例えば、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル基、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピル基、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル基、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プチル基、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) ベンチル基などが挙げられ、 β -(3, 4-ジヒドロキシシクロヘキシル) エチル基、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル基、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピル基が好ましい。

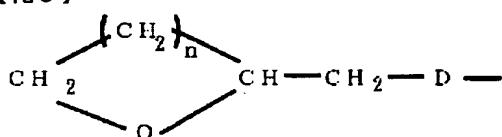
*



..... (ニ)

*【0040】

【化5】



..... (ニ)

【0041】【式(ニ)中、nは0から3の整数、好ましくは0であり、Dは、2価炭化水素基を示し、この2価炭化水素基は炭素数1~8、好ましくは1~5であり、直鎖状または分岐状であってもよく、酸素原子(エーテル結合)、硫黄原子(チオエーテル結合)を含んでいてもよいアルキレン基である。】

このような直鎖状または分岐状で脂肪族系のエポキシ基含有基としては、例えば、 β -グリシドキシエチル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -グリシドキシブチル基、グリジル基、3, 4-エポキシブチル基などが挙げられ、 β -グリシドキシエチル基、 γ -グリシドキシプロピル基が好ましい。特に好ましくは、 γ -グリシドキシプロピル基である。

【0042】本発明では、これら水酸基含有基、エポキシ基含有基は1種含まれていてもよく2種以上含まれていてもよい。エポキシ基含有基以外の有機基としては、側鎖基の数モル%以内で、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、フェニル基などを含ませることができる。

【0043】【製法】次に、このような水酸基含有ポリオルガノシリセスキオキサンの製造方法について説明する。

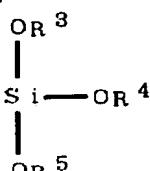
【0044】本発明では、下記のエポキシ基含有トリアルコキシシランと水とを反応させて、該エポキシ基含有トリアルコキシシランを加水分解・縮重合させるとともに、該エポキシ基を水と反応させてシオール化した後、1官能性シリル化剤と反応させて上記の水酸基含有ポリオルガノシリセスキオキサンを製造することが好ましい。

【0045】以下、反応工程に沿って詳説する。

〈エポキシ基含有トリアルコキシシラン〉エポキシ基含有トリアルコキシシランとしては、下記(ホ-1)、(ヘ-1)に示すようなものが例示しうる。

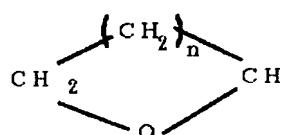
【0046】

【化6】



..... (ホ-1)

〔0047〕〔式(ホ-1)中、Aは炭素数5~8、好ましくは6のシクロアルキル基を示し、Dは、単結合または2価炭化水素基を示し、この2価炭化水素基は炭素数1~8、好ましくは1~5であり、直鎖状または分歧状であってもよく、酸素原子(エーテル結合)、硫黄原子(チオエーテル結合)を含んでいてもよいアルキレン基である。R³、R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、炭素数1~8好ましくは1~5の炭化水素基を示し、これら炭化水素基は直鎖状であってもよく分歧状であってもよい。R³、R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、炭素数1~8好ましくは1~5の炭化水素基を示し、これら炭化水素基は直鎖状であってもよく分歧状であってもよい。〕



〔0049〕〔式(ヘ-1)中、nは0から3の整数、好ましくは0であり、Dは、2価炭化水素基を示し、この2価炭化水素基は炭素数1～8、好ましくは1～5であり、直鎖状または分岐状であってもよく、酸素原子(エーテル結合)、硫黄原子(チオエーテル結合)を含んでいてもよいアルキレン基である。R³、R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、炭素数1～8好ましくは1～5の炭化水素基を示し、これら炭化水素基は直鎖状であってもよく分岐状であってもよい。〕

このようなエポキシ基(オキシラン基)が鎖状の炭化水素基に結合したエポキシ基含有トリアルコキシシランとしては、具体的には、例えば、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシベンチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシベンチルトリエトキシシラン、グリシジルトリエトキシシラン等が挙げられ、 α -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシランが好ましく用いられる。

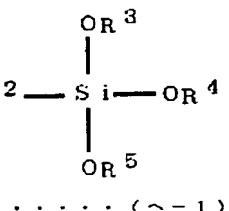
【0050】本発明においては、これらのエポキシ基含有トリアルコキシランを1種または2種以上組み合わ

10

* (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロビルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロビルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘプチル) エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘプチル) エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) ベンチルトリメトキシシランなどが挙げられ、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロビルトリメトキシシランが好ましく用いられる。

[0048]

〔化7〕



せて用いてもよい。本発明では、このようなエポキシ基含有トリアルコキシシランと水とを反応（加水分解・縮重合、ジオール化）させるが、この反応に際しては、エポキシ基含有トリアルコキシシランの総モル数に対して、水は、1.0～8.0倍モル、好ましくは1.5～8.0倍モル、さらに好ましくは3.0～6.0倍モルの量で用いられる。

【0051】またこのような反応は、下記の酸触媒、特に硫酸の共存下に行なうことが好ましく、エポキシ基含有トリアルコキシラン1モルに対して酸触媒は、0.0005~0.05倍モル、好ましくは0.005~0.05倍モルの量で用いられる。

【0052】加水分解、縮合反応に際して水の使用量が1.0倍モル未満では加水分解が十分に進行せず、また水の使用量が8.0倍モルを越えると、縮合反応が急速に起こり、ゲル化が生じやすくなる。

【0053】酸の使用量がエポキシ基含有トリアルコキシシラン1モルに対して0.00005モル未満では、加水分解、縮合が極めて遅くなり効率的でない。また酸の使用量が0.05モルを越える場合は不規則な三次元的縮合反応が起こって、規則性の高い所望のラダー構造が得られないばかりでなく、ゲル化を生じる傾向がある。

【0054】酸としては、具体的には、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸や蟻酸、酢酸、蔴酸等の有機酸が挙げられ、硫酸が好ましく用いられる。なお、グリシジ

・ル基と反応してエステルを生成する酸、例えば、塩酸、酢酸等は反応中にグリシジル基と反応してしまうため、加水分解・縮合が上記の触媒量では進行せず、本反応での使用はあまり好ましくない。また、硝酸は、危険性の高い硝酸エステル化合物が生成する恐れがあり好ましくなく、本反応では硫酸を使用することが最も好ましい。

【0055】反応条件については特に限定されないが、一般的に反応温度は、通常0～100°C程度であり、反応時間は1～24時間程度である。反応を効率よく行い、また、ラダー構造の規則性を高めるために、最初の加水分解反応を0～20°Cの比較的低温で0.5～1.0時間行ってから、引き続き昇温し、50～100°C、好ましくは60～75°Cで1～10時間反応させることができます。このような反応は、不活性ガス中で行うことが好ましく、このような不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスなどが挙げられる。

【0056】縮合反応の停止は、反応溶液をアルカリを用いて中和することにより行い、その際に生じる塩は、濾過あるいは水洗等により除去する。場合によっては脱塩に先立ち、充分に水分を除去することが必要であり、その際には水と共沸性を有する溶媒、例えば酢酸ブチル、アルコールやトルエン等を添加して、蒸留操作を行ってもよい。

【0057】アルカリとしては、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、n-ブチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。上記のような反応（エポキシ基含有トリアルコキシシランの加水分解・縮重合反応、および該エポキシ基のジオール化）を行うと、主鎖末端未封止の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(a)が得られる。得られた主鎖末端未封止の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(a)の主鎖末端には、水酸基及び／又はアルコキシ基が存在している。

【0058】本発明においては、1官能性シリル化剤を用いて、このような未封止の主鎖末端の末端封止（シリル化）反応を行うことにより、主鎖末端の少なくとも75モル%以上、好ましくは80～100モル%を末端封止基（エンドキャップ基）に置換することが望ましい。未封止の主鎖末端基からエンドキャップ基（末端封止基）への置換の量、すなわち末端封止基の量が75モル%未満では、水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(b)（例：全側鎖に水酸基を含有したポリオルガノシルセスキオキサン）の貯蔵時における安定性に乏しく、ゲル化を生じやすく実用上不都合が生じることがある。

【0059】このような主鎖末端未封止の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(a)の末端シリル化反応を行うには、主鎖末端未封止の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(a)の溶液に、下記のシリル化剤（末端封止剤、end cap剤）を添加し反応させればよい。ここで言うエンドキャップとは、ポリオルガノ

シリセスキオキサンの珪素原子に直結した反応性の高いSi-OR、Si-OHのOR基、OH基などを、OSi(CH₃)₃等で置換することを言う（R：アルキル基）。エンドキャップ化を行うことにより、ポリシルセスキオキサンの多量化反応が遅くなり、保存安定性が良好となる。

【0060】このような反応の際には、末端封止剤（例：ヘキサメチルジシロキサン）は、計算量よりやや過剰量（例：末端シラノール基1個に対して、通常1.2～5倍程度の量）で使用することが好ましい。

【0061】また、このようなシリル化（末端封止）反応は、上記エポキシ基含有トリアルコキシシランの加水分解・縮重合反応、ジオール化などと同様に、例えば、窒素等の不活性ガス中で、通常、20～100°C、好ましくは30～95°C、さらに好ましくは50～90°Cで、例えば1～8時間程度実施される。また、このような反応を停止させるには、例えば水酸化カリウムのメタノール溶液などが用いられる。

【0062】また溶媒としては例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、酢酸ブチル、酢酸エチル、MIBKなどを少量【主鎖末端未封止の水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(a)とシリル化剤との合計100重量部に対して、10～1000重量部、好ましくは10～100重量部程度】で使用することができる。本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有トリアルコキシシランを加水分解・縮重合して水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを製造する際に副生するアルコール（好ましくはメタノール、エタノールまたはこれらの混合物）を、主鎖末端の水酸基及び／またはアルコキシ基の主鎖末端封止基（エンドキャップ基）への置換工程での溶媒として使用することが望ましい。

【0063】このような反応は、pH1～6、好ましくはpH3～5程度の酸性下で行うと効果的である。この場合、用いられる酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や蟻酸、酢酸、亜酸等の有機酸が挙げられる。

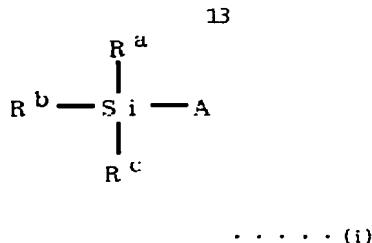
【0064】なお、上記の反応条件は求められる末端封止（例：トリメチルシリル化）の度合いや溶媒の種類等によって適宜設定し得る。

<末端封止剤（シリル化剤）>末端封止剤（end cap）としては、例えば、前記加水分解の際の過剰量の水の影響を受けにくいもの、あるいはトリアルキルシリル化剤自体が酸性雰囲気下で加水分解されてシリル化剤となるもの等が用いられる。

【0065】このような末端封止剤としては、下記式(i)：

【0066】

【化8】

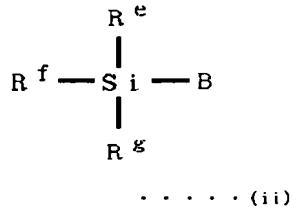


【0067】(式(i)中、 R^a 、 R^b 、 R^c は、炭素数が1以上以上の非置換または置換炭化水素基を示し、これらは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。Aは、水酸基または加水分解性基を示す。)で表わされる化合物が好ましい。

【0068】この式(i)中の加水分解性基Aは、前記モノマーを加水分解縮合するのに要した過剰の水で加水分解される基を意味し、このような加水分解性基Aとしては、具体的には、例えば、水素、メルカブト基、ハロゲン、ヒドロキシ基、ビニル基、アミノ基、グリシジル基、カルボキシル基、非置換または置換炭化水素基含有オキシ基(例:アラルキルオキシ基、アリールオキシ基など)、アミノ基、非置換または置換炭化水素基含有カルボニルオキシ基、あるいは、下記式(ii):

【0069】

【化9】



【0070】(式(ii)中、 R^e 、 R^f 、 R^g は、炭素数が1以上以上の非置換または置換炭化水素基を示し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。Bは、エーテル酸素、アミノ基を示す。)で表わされる基等が挙げられる。

【0071】このような末端封止剤としては、具体的には、例えば、次のような化合物が挙げられる。すなわち、トリメチルシラノール、メトキシトリメチルシラン、メトキシトリエチルシラン、トリエチルエトキシラン、2-クロロエトキシトリメチルシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、エトキシトリメチルシラン、2-ブロビニルオキシトリメチルシラン、ジメチルエトキシエチニルシラン、1-クロロメチル-2-クロロエトキシトリメチルシラン、アリルオキシトリメチルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、イソブロベンオキシトリメチルシラン、3-クロロプロビルトリメチルシラン、アリルオキシジメチルビニルシラン、1-クロロメチルエトキシジメチルビニルシラン、tert-ブトキシトリメチルシラン、1-メチルプロビルオキシトリメチルシラン、イソブトキシトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、3-アミノプロビルジメチル

10

エトキシシラン、フルフリルオキシトリメチルシラン、トリメチルベンチルオキシシラン、イソベンチルオキシトリメチルシラン、2,4-ジクロロフェニルオキシトリメチルシラン、クロロメチルジメチルフェノキシシラン、2-クロロフェノキシトリメチルシラン、ヒドロキシフェノキシトリメチルシラン、ジメチルフルフリルオキシビニルシラン、2-ヒドロキシフェノキシトリメチルシラン、1-クロロヘキセニルオキシトリメチルシラン、シクロヘキシルオキシトリメチルシラン、ヘキシルオキシトリメチルシラン、ブチル-2-ヒドロキシエチルチオメチルジメチルシラン、ジメチルエチニル-2,4,5-トリクロロフェノキシシラン、2,4-ジクロロフェノキシエチニルジメチルシラン、トリメチルシリルベンゾエート、ベンジルオキシクロロメチルジメチルシラン、3-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、ジメチルエトキシ-3-グリシドキシプロビルシラン、ジメチル-2-[(2-エトキシエトキシ)エトキシ]ビニルシラン、メトキシトリプロビルシラン、ジメチル-3-メチル-4-クロロフェノキシビニルシラン、ジメチル-2-メチル-4-クロロフェノキシビニルシラン、クロロメチルジメチル-2-フェニルエトキシシラン、ベンジルジメチルエトキシシラン、ジメチル-2-ビペリジノエトキシビニルシラン、2-エチルヘキシルオキシトリメチルシラン、オクチルトリメチルシラン、トリエチルシリルベンゾエート、ベンジリデン-3-エトキシジメチルシリルプロビルアミン、ジフェニルエトキシメチルシラン、ドデシルオキシトリメチルシラン、ジフェニルエトキシビニルシラン、アセチルトリフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、トリフェニルシラノール、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロビルシラノール、トリブチルシラノール、ベンタメチルジシロキサン、1,3-ジエチニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、N, O-Bis(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、Bis(トリメチルシリル)ウラシル、Bis(トリメチルシリル)チロシン、1,3-Bis(アセトキシメチル)テトラメチルジシロキサン、1-(N,N-ジメチルチオカルバモイルチオメチル)-1,1,3,3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1,3-Bis(3-クロロプロビル)テトラメチルジシロキサン、1,3-Bis(3-メルカブトプロビル)テトラメチルジシロキサン、1,3-Bis(3-ヒドロキシプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-Bis(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン、1,3-Bis(2-アミノエチルアミノメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、3-メチルビペリジノメチルベンタメチルジシロキサン、4-メチルビペリジノメチルベンタメチルジシ

20

30

40

50

・ロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、1, 3-ジブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1-(2-メチルビペリジノメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1-(3-メチルビペリジノメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、ベントメチル-3-ビペリジノプロビルジシロキサン、1, 3-Bis(3-アセトキシプロビル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis[3-(N-メチルカルバモイルオキシプロビル)テトラメチルジシロキサン、3-(4-メチルビペリジノプロビル)ベントメチルジシロキサン、3-(2-メチルビペリジノプロビル)ベントメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis(ジオキシアニルエチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis(3-グリシドキシプロビル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサプロビルジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサン、アリルジメチルシラン、ジエチルメチルシラン、トリエチルシラン、ブチルジメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、メチルフェニルビニルシラン、トリプロビルシラン、ジフェニルメチルシラン、トリフェニルシラン、1-ビペリジノメチル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ベントメチルビペリジノメチルジシロキサン、4-トリメチルシロキシフェニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、3-(3-メチルビペリジノプロビル)ベントメチルジシロキサン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリプロビルクロロシラン、ジエチルメチルクロロシラン、エチルジメチルクロロシラン、ブチルジメチルクロロシラン、t-ブチルジメチルクロロシラン、ブチルジエチルクロロシラン、t-ブチルジエチルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、フェニルジメチルクロロシランなど。

【0072】これらの末端封止剤は、1種または2種以上適宜組み合わせて用いることができる。このような末端封止剤のうちでは、トリメチルシラノール、ヘキサメチルジシロキサン、クロルメチルジメチルエトキシシラン、アセチルトリフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、トリフェニルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロビルシラノール、トリブチルシラノール、ヘキサエチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシランが好ましく、さらにはヘキサエチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシラノール、トリエチルシラノールが好ましく用いられる。

【0073】<用途>上記のような水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(b)は、そのまま単独で、接着剤、耐熱性コーティング材料、印刷製版材料、プリント配線作成材料、レタリング用レジスト材料等の用途に用いてよい。

【0074】あるいはこの水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(b)と、例えば、アルコール性水酸基含有アクリル樹脂と、ポリイソシアネートまたはメラミンと、を配合して樹脂組成物として、接着剤、塗料等の用途に用いてよい。このような樹脂組成物は、アルミ等の金属の他、ガラス、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネートなどとの接着に使用可能であり、特にアルミとの密着性に優れている。このような樹脂組成物が上記金属用接着剤として使用される場合には、このような樹脂組成物には、水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン(b)は0.01~2.0重量部、好ましくは0.1~1.0重量部の量で、アルコール性水酸基含有アクリル樹脂は1.0~9.0重量部、好ましくは3.0~6.0重量部の量で、ポリイソシアネートまたはメラミンは1.0~9.0重量部、好ましくは3.0~6.0重量部の量で、必要により含有されるトルエン、キシレン、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の溶剤(粘度調節剤)は、1.0~9.0重量部、好ましくは3.0~6.0重量部の量で含まれていてよい。但し、樹脂組成物中の全成分合計を10.0重量部とする。

【0075】アルコール性水酸基含有アクリル樹脂としては、例えば、水酸基価2.0~2.00(KOH mg/g)程度のアクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【0076】ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロジンジイソシアネート系ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0077】このような樹脂組成物には、その用途などにもよるが、例えば、塗料として用いられる場合には、上記成分に加えて、さらに、着色顔料、可塑剤、顔料分散剤、増粘剤、殺虫・殺菌剤、充填剤(增量剤)、錆止剤、艶消し剤、防汚剤(毒物)、金属粉などの任意成分が含まれていてよい。

【0078】

【発明の効果】上記のように、本発明に係る水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、均一で高い反応性を有しており、かつ保存安定性も優れており、しかも製造時にゲル化しにくい。

【0079】また、本発明の水酸基を含有するポリオルガノシルセスキオキサンと、アルコール性水酸基を有するアクリル共重合樹脂およびポリイソシアネート化合物からなる樹脂組成物は、金属、特にアルミとの密着性に優れている。

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

【0081】なお、実施例および比較例中の各物性値は下記の方法に従って測定した。

【密着性】J I S K 5 4 0 0 に準じた碁盤目法（枚目数100）で評価した。

【0082】【核磁気共鳴スペクトル解析】Br uke r社製AMX-400を使用し、¹H-NMR、¹³C-NMR、²⁹S i -NMRの解析を行った。

【0083】【赤外吸収スペクトル解析】日本分光社製VALOR-III型フーリエ変換赤外分光光度計を使用し、透過率測定により赤外吸収スペクトルを測定した。

【0084】【数平均分子量】ジェルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。測定に際して、島津製作所製「CR-3A」を使用し、カラムには、昭和電工株式会社製「ショウデックスKF-801、KF-802、KF-803、KF-804」を直列につないで使用し、ポリスチレンを標準物質として測定した。

【0085】

【実施例1】温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を取付けた500ミリリットルのフラスコに窒素気流下で γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン236.34g(1000mmol)、水54.06g(3000mmol)を仕込み、該フラスコ内の混合物を5°Cまで冷却した。

【0086】次いで、濃度10.0%の硫酸水溶液4.9g(5mmol)を30分かけて該混合物に滴下した後、この混合物を10°Cに60分間保った。次いで、反応容器の温度を水浴で調節して、混合物の反応温度を70°Cに保った。加水分解縮合反応を窒素気流下に3時間行い、次にヘキサメチルジシロキサン65g(400mmol)を添加してシリル化反応を3時間行った。

【0087】得られた反応液を40°Cまで冷却した。次いで、反応溶液を水酸化カリウム水溶液で中和し、反応液(混合物)を室温(25°C)下に一晩保持した。

【0088】その結果、反応液は、2層に分離した。次いで、2層のうちで採取した下層に酢酸ブチル150gを添加して、混合物を200mmHg、40°Cで蒸留し、200gの溶媒を除去した。

【0089】得られた溶液に200gの酢酸ブチルを添加した後、1時間攪拌した。次いで、平均細孔径が0.8ミクロンのフィルターで濾過し、無色透明の溶液(900g)を得た。

【0090】GPCにて測定したこの化合物(溶液)の数平均分子量は3600であった。この化合物の¹H-NMR測定の結果、原料のグリシジル基は観測されず、また、IR測定の結果から、水酸基が生成していることが明らかとなった。これらのことより、グリシジル基と水

が反応して水酸基が生成したものと考えられる。

【0091】また、ここで生成した水酸基を重水で置換し、¹H-NMR測定により、消失した水酸基の定量を行ったところ、仕込み量のグリシジル基が水と反応して生じたジオールと当量の水酸基が消失していることが確認され、ここで合成したポリオルガノシルセスキオキサンの側鎖のほとんど(95モル%以上)がジオールに変換していることが確認された。

【0092】また、¹H-NMRにて確認したところ、合成されたポリオルガノシルセスキオキサンの主鎖末端基の平均75モル%以上(具体的には82%)がトリアルキルシリル化されていた。

【0093】

【比較例1】実施例1と同様の方法で、加水分解縮合時の水の量を下記のように変更して水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを製造した。

【0094】温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を取付けた500ミリリットルのフラスコに窒素気流下で γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン236.34g(1000mmol)、水18.02g(1000mmol)を仕込み、混合物を5°Cまで冷却した。濃度10.0%の塩酸水溶液4.9g(5mmol)を30分かけて混合物に滴下した後、混合物を10°Cに60分間保った。

【0095】次いで、反応容器の温度を水浴で調節して、混合物の反応温度を70°Cに保って、加水分解縮合反応を窒素気流下に3時間行い、次にヘキサメチルジシロキサン65g(400mmol)を添加して、同じ温度(70°C)で、窒素気流下にシリル化反応を3時間行った。

【0096】得られた反応液を40°Cまで冷却した。反応溶液を水酸化カリウム水溶液で中和し、混合物を室温(25°C)に一晩保持した。次いで、酢酸ブチル150gを添加して、混合物を200mmHg、40°Cで蒸留し、200gの溶媒を除去した。得られた溶液に200gの酢酸ブチルを添加した後、1時間攪拌した。平均細孔径が0.8ミクロンのフィルターで濾過し、無色透明の溶液(900g)を得た。

【0097】GPCにて測定した、得られた化合物の数平均分子量は2000であった。この化合物の¹H-NMR測定から、未反応のグリシジル基が多く確認され、また、この化合物は安定性が悪く、3日後にゲル化した。

【0098】

【比較例2】実施例1と同様の方法で、加水分解縮合時の酸の量を下記のように変更して水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを製造した。

【0099】温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を取付けた500ミリリットルのフラスコに窒素気流下で γ -メルカブトプロビルトリメトキシシラン236.34g(1000mmol)、水54.06g(3

19

0.000 mmol) を仕込み、混合物を5°Cまで冷却した。10.0%の塩酸水溶液0.01g (0.01mmol) を30分かけて混合物に滴下した後、混合物を10°Cに60分間保った。

【0100】次いで、反応容器の温度を水浴で調節して、混合物の反応温度を70°Cに保って、加水分解縮合反応を窒素気流下に3時間行い、次にヘキサメチルジシロキサン6.5g (4.000 mmol) を添加して、同じ温度 (70°C) で、窒素気流下にシリル化反応を3時間行った。得られた反応液を40°Cまで冷却した。反応溶液を水酸化カリウム水溶液で中和し、混合物を室温に一晩保持した。得られた反応混合物に酢酸ブチル15.0gを添加して、混合物を200mmHg、40°Cで蒸留し、24.0gの溶媒を除去した。

【0101】得られた溶液に200gの酢酸ブチルを添加した後、1時間攪拌した。平均細孔径0.8ミクロンのフィルターで濾過し、無色透明の溶液 (900g)を得た。

【0102】GPCにて測定した、得られた化合物の数平均分子量は600であった。この化合物の¹H-NMR及び²⁹Si-NMRを測定したところ、原料モノマーの加水分解縮合反応が充分に進行せず、未反応のモノマー、低分子のオリゴマーが多く観測され、また、求めるラダー構造が殆ど構築されていなかった。

【0103】

【比較例3】実施例1と同様の方法で、加水分解縮合時の酸の種類を下記のように変更して水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを製造した。

【0104】温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を取付けた500ミリリットルのフラスコに窒素気流下でγ-メルカブトプロピルトリメトキシシラン23.34g (1.000 mmol)、水54.06g (3*

実施例1で得られた (水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン)

A 801

(大日本インキ社製 アクリルポリオール 水酸基価100 KOHmg/g)

)

スミジュール N-3500

..... 0.5重量部

(住友バイエルウレタン社製 ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート)

..... 59.0重量部

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート..... 30.5重量部

..... 10.0重量部

【0110】

【実施例3】上記実施例1で調製した樹脂を用いて、下記成分を均一に混合配合した組成物を調製した。この組成物をアルミ鋼板 (JIS A1050P) に、得られ

※る乾燥膜厚が20μmになるように塗装後、室温で7日間放置し、基材を作成した。この基材の基盤目密着性評価を行ったところ、100/100となつた。

実施例1で得られた (水酸基含有ポリオルガノシルセスキオキサン)

..... 0.05重量部

A 801

スミジュール N-3500

..... 59.0重量部

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート..... 30.95重量部

..... 10.0重量部

10

* 0.000 mmol) を仕込み、仕込んだこの混合物を5°Cまで冷却した。濃度3.6%の塩酸水溶液10.13g (1.000 mmol) を、30分かけて混合物に滴下した後、得られた混合物を10°Cに60分間保った。

【0105】次いで、反応容器の温度を水浴で調節して、混合物の反応温度を70°Cに保って、加水分解縮合反応を窒素気流下に3時間行い、次にヘキサメチルジシロキサン6.5g (4.000 mmol) を添加して、同じ温度 (70°C) で、窒素気流下にシリル化反応を3時間行った。得られた反応液を40°Cまで冷却した。反応溶液を水酸化カリウム水溶液で中和し、得られた混合物を室温に一晩保持した。

【0106】次いで、この混合物に酢酸ブチル15.0gを添加して、得られた混合物を200mmHg、40°Cで蒸留し、24.0gの溶媒を除去した。得られた溶液に200gの酢酸ブチルを添加した後、1時間攪拌した。平均細孔径0.8ミクロンのフィルターで濾過し、無色透明の溶液 (900g)を得た。

【0107】GPCにて測定したところ、得られた化合物の数平均分子量は600であった。この化合物は触媒である塩酸がグリシル基と反応してしまい加水分解縮合がほとんど進行せず、また、¹H-NMR測定の結果、グリシル基に対する水の付加反応もほとんど進行せず、水酸基の生成が認められなかった。

【0108】

【実施例2】上記実施例1で調製した樹脂を用いて、下記成分を均一に混合配合した組成物を調製した。この組成物をアルミ鋼板 (JIS A1050P) に、得られる乾燥膜厚が20μmになるように塗装後、室温で7日間放置し、基材を作成した。この基材の基盤目密着性評価を行ったところ、100/100となつた。

【0109】

【0111】

【0112】

【比較例4】下記成分を均一に混合配合した組成物を調製した。得られた組成物をアルミ鋼板（J I S A 10 50 P）にその乾燥膜厚が20 μm になるように塗装 *

A 801 59.0重量部
スミジュール N-3500 10.0重量部
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 31.0重量部

以上の応用例、比較例において、塗膜の物性（基盤目密着性試験）を測定した結果を併せて表1に示す。

【0114】

【表1】

表1（基盤目密着性試験）

	基盤目密着性	
実施例2	100	100
実施例3	100	100
比較例4	0	100

【0115】

【実施例4】

（末端のシリル化にトリフェニルシリル基含有化合物を用いたもの）温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を取付けた50ミリリットルのフラスコに窒素気流下で γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン23.6.34g (1000mmol)、水54.06g (3000mmol)を仕込み、仕込んだこの混合物を5°Cまで冷却した。

【0116】次いで、濃度10.0重量%の硫酸水溶液4.9g (5mmol)を、30分かけて該混合物に滴下した後、得られた混合物を10°Cに60分間保った。次いで、反応容器の温度を水浴で調節して、混合物の反応温度を70°Cに保って、加水分解縮合反応を窒素気流下に3時間行い、次にヘキサフェニルジシロキサン213.92g (400mmol)を添加して、同じ温度(70°C)で、窒素気流下にシリル化反応を3時間行った。得られた反応液を40°Cまで冷却した。反応溶液を水酸化カリウム水溶液で中和し、得られた反応液（混合物）を室温(25°C)下に一晩放置した。

【0117】次いで、2層に分離した液の下層を採取した。該下層からの採取物に酢酸ブチル150gを添加して、得られた混合物を200mmHg、40°Cで蒸留し、200gの溶媒を除去した。得られた溶液に200gの酢酸ブチルを添加した後、1時間攪拌した。

【0118】次いで、平均細孔径が0.8ミクロンのフィルターで濾過し、無色透明の溶液(1000g)を得た。GPCにて分子量測定したところ、得られた化合物

* 後、室温で7日間放置し、基材を作成した。この基材の基盤目密着性評価を行ったところ、0/100となつた。

【0113】

· · · · 59.0重量部
· · · · 10.0重量部
· · · · 31.0重量部

(溶液)の数平均分子量は4000であった。

【0119】この化合物の¹H-NMR測定の結果、原料のグリシル基は観測されず、また、IR測定の結果から、水酸基が生成していることが明かとなった。これらのことより、グリシル基と水が反応して水酸基が生成したものと考えられる。

【0120】また、ここで生成した水酸基を重水で置換し、¹H-NMR測定により、消失した水酸基の定量を行ったところ、仕込み量のグリシル基が水と反応して生じたジオールと当量の水酸基が消失していることが確認され、ここで合成したポリオルガノシルセスキオキサンの側鎖のほとんど(95モル%以上)がジオールに変換していることが確認された。

【0121】また、¹H-NMRにて確認したところ、合成されたポリオルガノシルセスキオキサンの主鎖末端基の平均75モル%以上がトリアルキルシリル化されていた。

【0122】

【実施例5】温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を取付けた50ミリリットルのフラスコに窒素気流下で β -(3,4-エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン246.4g (1000mmol)、水54.06g (3000mmol)を仕込み、仕込んだこの混合物を5°Cまで冷却した。

【0123】次いで、濃度10.0重量%の硫酸水溶液4.9g (5mmol)を、30分かけて該混合物に滴下した後、得られた混合物を10°Cに60分間保った。次いで、反応容器の温度を水浴で調節して、混合物の反応温度を70°Cに保って、加水分解縮合反応を窒素気流下に3時間行い、次にヘキサメチルジシロキサン65g (400mmol)を添加して、同じ温度(70°C)で、窒素気流下にシリル化反応を3時間行った。得られた反応液を40°Cまで冷却した。反応溶液を水酸化カリウム水溶液で中和し、得られた反応液（混合物）を室温(25°C)下に一晩放置した。

【0124】次いで、2層に分離した液の下層を採取した。該下層からの採取物に酢酸ブチル150gを添加して、得られた混合物を200mmHg、40°Cで蒸留し、200gの溶媒を除去した。得られた溶液に200gの酢酸ブチルを添加した後、1時間攪拌した。

【0125】次いで、平均細孔径が0.8ミクロンのフィルターで濾過し、無色透明の溶液(900g)を得た。GPCにて分子量測定したところ、得られた化合

物（溶液）の数平均分子量は3700であった。
 【0126】この化合物の¹H-NMR測定の結果、原料のグリシジル基は観測されず、また、IR測定の結果から、水酸基が生成していることが明かとなった。これらのことより、グリシジル基と水が反応して水酸基が生成したものと考えられる。
 【0127】また、ここで生成した水酸基を重水で置換し、¹H-NMR測定により、消失した水酸基の定量を行ったところ、仕込み量のグリシジル基が水と反応して生*

*じたジオールと当量の水酸基が消失していることが確認され、ここで合成したポリオルガノシルセスキオキサンの側鎖のほとんど（95モル%以上）がジオールに変換していることが確認された。

【0128】また、¹H-NMRにて確認したところ、合成されたポリオルガノシルセスキオキサンの主鎖末端基の平均75モル%以上がトリアルキルシリル化されていた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
 C 08 L 83/06
 // C 09 D 175/04

識別記号
 L R Y
 P H P

F I
 C 08 L 83/06
 C 09 D 175/04

(72) 発明者 南 波 洋 一
 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
 電工株式会社総合研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)